

Национальный научный центр
«Харьковский физико-технический институт»

А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев
ВАКУУМНО-ДУГОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Харьков
2010

УДК 621.793.7

А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев. Вакуумно-дуговые покрытия. – Харьков, ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.

Рассмотрены физические процессы, происходящие на электродах и в межэлектродном пространстве вакуумно-дугового разряда. Описаны основные подходы к конструированию вакуумно-дуговых испарителей и некоторые их схемы. Приведены характеристики износостойких вакуумно-дуговых покрытий, в том числе сверхтвердых наноструктурных, и результаты их применения на инструментах. Описаны процессы комбинированной обработки изделий путем их азотирования и последующего нанесения вакуумно-дуговых износостойких покрытий в едином технологическом процессе.

Книга рассчитана на научных сотрудников и инженеров, работающих в области материаловедения вакуумных покрытий, создания и эксплуатации вакуумно-дуговых установок, а также студентов и аспирантов электротехнических и машиностроительных вузов.

Рис. 221, табл. 13, список лит. – 255 назв.

Утверждено к печати Ученым советом Института физики твердого тела, материаловедения и технологий Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт» 04.02.2010 г.

Научное издание

© ННЦ ХФТИ, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
<i>Глава 1. Вакуумно-дуговой разряд – от открытия до</i>	
промышленного применения	8
1. Введение	8
2. Краткий исторический очерк исследований	
вакуумно-дугового разряда	9
Литература	18
<i>Глава 2. Вакуумно-дуговой разряд</i>	20
2.1. Процессы на катоде	20
2.1.1. Свойства и характеристики катодного пятна	20
2.1.2. Электронно-магнитная модель катодного пятна	26
2.1.3. Эрозия катода и коэффициент эрозии	38
2.1.4. Ионы и макрочастицы	42
2.2. Процессы в межэлектродном пространстве	46
2.2.1. Общая часть	46
2.2.2. Условия эксперимента	47
2.2.3. Состояние рабочего газа азота	49
2.2.4. Состояние металлического компонента плазмы	55
2.2.5. Исследования параметров плазменного потока	
вблизи подложки	59
2.2.6. Корреляция свойств покрытий и параметров плазмы	
2.2.7. О втором механизме генерации ионов в плазме	
вакуумной дуги	71
2.3. Процессы на подложке	80
2.4. Процессы на аноде	84
Литература	86
<i>Глава 3. Вакуумно-дуговые испарители (плазменные источники) ...</i>	90
3.1. Введение	90
3.2. Основные требования к вакуумно-дуговым	
испарителям и пути их выполнения	90
3.3. Конструкции вакуумно-дуговых испарителей	94
3.3.1. Поджигающие устройства	95
3.3.2. Испаритель с изолированным экраном	97
3.3.3. Испарители с магнитным удержанием катодного	
пятна	103
3.3.4. Испарители с фокусировкой плазменного потока	107
3.3.5. Комбинированный испаритель	111
3.3.6. Планарные вакуумно-дуговые испарители	115
3.3.7. Испарители со щелевыми катодами	122
3.3.8. Протяжённый испаритель с радиальными	
потоками плазмы	124

3.3.9. Протяжённый испаритель с бегущим электрическим полем.....	125
3.3.10. Испаритель с двойным катодом	126
3.3.11. Испарители с арочными магнитными полями	127
Литература	130
<i>Глава 4. Вакуумно-дуговые газовые разряды</i>	<i>133</i>
4.1. Двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд	133
4.2. Сжатый вакуумно-дуговой разряд (СВДР)	140
4.2.1. Общая часть	140
4.2.2. Конструктивные особенности электродугового ускорителя электронов.....	143
4.2.3. Экспериментальная установка и исследование параметров ускорителя электронов	150
4.2.4. Применение СВДР в вакуумно-плазменных технологиях	157
Литература	167
<i>Глава 5. Вакуумно-дуговые покрытия</i>	<i>169</i>
5.1. Введение	169
5.2. Покрытия на основе титана	174
5.2.1. Покрытия TiN	174
5.2.2. Покрытия TiCN	190
5.2.3. Покрытия TiAlN	192
5.2.4. Покрытия TiMo (SN)	201
5.3. Нитриды молибдена	203
5.3.1. Свойства вакуумно-дуговых покрытий на основе молибдена	203
5.3.2. Влияние азота, активированного в газовом разряде	208
5.3.3. Влияние активных металлов	210
5.3.4. Влияние магнитного поля	213
5.3.5. Трибологические свойства нитридов молибдена ...	214
5.3.6. Покрытия Mo (SN)	215
Литература	219
<i>Глава 6. Комбинированная обработка поверхностей</i>	<i>225</i>
6.1. Введение	225
6.2. Нанесение вакуумно-дуговых покрытий на предварительно азотированные стали	227
6.2.1. Азотирование сталей	227
6.2.2. Нанесение покрытий на поверхность азотированной стали	244
Литература	252
<i>Глава 7. Наноструктурные покрытия</i>	<i>255</i>
7.1. Введение	255
7.2. Измельчение зерен ионной бомбардировкой	261

7.3. Нанослойные композиционные покрытия	263
7.4. Нанокomпозиционные покрытия	266
7.4.1. Покрытия типа нк-MeN/металл	267
7.4.2. Нанокomпозитные покрытия типа Me/твердая фаза ...	273
7.5. Сверхтвёрдые покрытия, полученные с применением ионной имплантации	280
7.5.1. Покрытия TiN	280
7.5.2. Покрытия TiN-CrN	290
Литература	297
<i>Глава 8. Автоматизация вакуумно-плазменных установок для упрочняющей обработки и нанесения покрытий</i>	<i>303</i>
8.1. Варианты автоматизированных вакуумно-плазменных установок	303
8.2. Формализованное описание вакуумно-плазменной установки как объекта программного управления	304
8.3. Пример компьютерной системы управления вакуумно- плазменной установкой	308
8.4. Пример управления источниками питания	311
8.5. Управление давлением и составом газовой среды.....	313
8.6. Программирование и автоматическое воспроизведение технологического процесса	315
Литература	317

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вакуумно-дуговой разряд и его различные приложения являются самостоятельным научно-техническим направлением. Накопленный объем информации об исследованиях и практических применениях вакуумно-дугового разряда может составить добрый десяток томов. Практическое использование вакуумно-дуговых технологий нанесения покрытий, в том числе высоко- и сверхтвердых, для упрочнения поверхностей инструмента и деталей машин относится к одному из достижений в области науки и техники.

В 1972 году начались первые промышленные испытания вакуумно-дуговых покрытий из нитрида молибдена по технологии, разработанной в ННЦ ХФТИ, а 1974 год стал точкой отсчета индустриального этапа практического использования вакуумно-дуговой технологии. Данный этап продолжается по сегодняшний день и сопровождается расширением масштабов использования вакуумно-дуговых технологий в индустрии. Промышленный успех новой технологии обратил на себя внимание большого числа исследователей в области синтеза новых материалов, физики вакуумно-дугового разряда, разработчиков новых типов вакуумно-дугового оборудования и др. Это обстоятельство нашло отражение как в сотнях ежегодных новых научных публикаций в большом числе международных научных журналов, так и в предложениях на рынке различных технологий вакуумно-дугового нанесения покрытий и соответствующего технологического оборудования.

В настоящее время сведения о вакуумно-дуговых процессах и устройствах рассеяны, в основном, в виде статей в научных и научно-технических журналах, не систематизированы для цельного восприятия. Издан ряд книг, в которых подробно рассмотрены физические явления в вакуумно-дуговом разряде, взаимосвязи между различными параметрами разряда. Однако для нашего читателя они являются библиографической редкостью. Кроме того, эти книги не дают

непосредственного представления о конструктивных особенностях установок, о технологиях, покрытиях, поскольку у них другие задачи. Ощущается недостаток научно-технической литературы, которая могла бы помочь создавать новое оборудование, грамотно обслуживать установки, их совершенствовать, обучать новых специалистов. Такая литература также нужна студентам и аспирантам ряда университетов, в которых имеются такие специальности.

Основное содержание книги составили собственные оригинальные результаты исследований авторов. Все основные технологические и научные результаты получены с применением промышленных установок серии «Булат».

Искреннюю признательность авторы книги выражают своим коллегам, способствовавшим ее созданию.

Глава 1

ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ РАЗРЯД – ОТ ОТКРЫТИЯ ДО ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Введение

Существуют вакуумно-дуговые разряды с холодным и горячим (накалённым) катодами. В первом случае эмиссия электронов для поддержания разряда обеспечивается плазмой катодных пятен, через которые проходит весь ток дуги, во втором - происходит термоэмиссия из нагретого до необходимой температуры катода. В данной книге рассматривается дуговой разряд с холодным катодом, представляющий большой интерес, в частности, для нанесения высоко- и сверхтвёрдых наноструктурных покрытий в вакууме.

Несмотря на существование различных видов вакуумно-дугового разряда, широко применяемых на практике (например, дуговой разряд с накаливаемым вольфрамовым катодом или с полым катодом), в мировой литературе при описании плазменных источников или процессов нанесения покрытий именно разряд с холодным катодом называют катодной дугой, например, [1] или вакуумно-дуговым разрядом. Термин вакуумно-дуговой разряд будет применяться в книге, несмотря на его неоднозначность.

Вакуумно-дуговой разряд используется в промышленных технологиях модифицирования поверхности для получения уникальных характеристик осаждаемых покрытий. Разряд в парах материала катода (металл, сплав, кремний, графит и др.) создает потоки плазмы с начальной энергией ионов в десятки и сотни (для тугоплавких металлов) электронвольт. В потоках плазмы также содержатся капли расплавленного материала катода или его твердые осколки. Из катодных пятен, в которых плотность тока составляет около 10^6 А/см² и температура до 5000 °С, испускаются потоки плазмы из частиц материала катода со степенью их ионизации, достигающей 100 %, что позволяет с помощью магнитных полей управлять направлением и плотностью этих потоков. Количество ионов, кратность их заряда и энергия имеют тенденцию к увеличению с ростом температуры плавления материала катода. При осаждении в высоком вакууме на подложке образуется слой катодного материала, толщина которого пропорциональна времени и плотности плазменного потока. При напуске в вакуумную камеру газов (азота, кислорода, сероводорода, углеродсодержащих газов и др.) на подложке синтезируются пленки, состоящие из соединений этих газов с испаряемыми материалами. Регулируя энергию ионов изменением отрицательного потенциала на подложке, можно управлять свойствами покрытий, обеспечивая необходимые физико-механические, антикоррозионные и другие

характеристики. Высокая степень ионизации плазмы даёт возможность производить очистку поверхности подложки в высоком вакууме ее распылением ионами испаряемого материала и, тем самым, обеспечивать диффузионную связь с покрытием и, следовательно, высокую адгезию.

Важным достоинством вакуумно-дугового способа является практически полное воспроизведение химического состава испаряемого материала катода в составе покрытия. Вакуумно-дуговые испарители способны работать независимо от пространственного положения, что даёт возможность наносить на одну и ту же подложку материалы из различных источников.

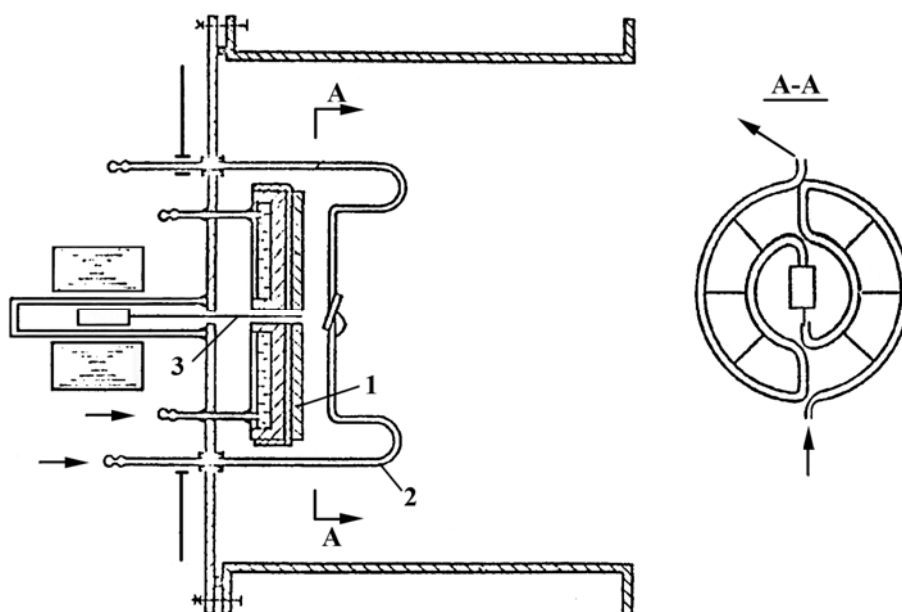
Особенностью вакуумно-дугового разряда является наличие в плазменном потоке макрочастиц испаряемого материала. В данной книге приставка «макро» - условна и приняты лишь отличия размеров микрокапель материала катода от размеров частиц, составляющих плазму вакуумно-дугового разряда (ионы и электроны, а также возбужденные молекулы и атомы). Попадание макрочастиц в осаждаемый конденсат нарушает его однородность и, как правило, снижает эксплуатационные характеристики, особенно антикоррозионные, антиэрозионные, декоративные, оптические и др. Путём применения определённых конструкций испарителей, а также технологическими приёмами можно уменьшить количество и размеры макрочастиц в покрытии. Можно не допускать их до подложки, пропуская плазменный поток через специальные фильтры (сепараторы), которые в данной книге не рассматриваются.

1.2. Краткий исторический очерк исследований вакуумно-дугового разряда

История исследований по вакуумной дуге, начиная с XIX века, достаточно подробно описана в книгах и статьях [1-4]. Поэтому в данной книге приведен ряд новых сведений, касающихся применения вакуумно-дугового разряда в машиностроении.

В начале 60-х годов в Отделении физики плазмы Харьковского физико-технического института начались исследования электродугового разряда как средства получения высокого вакуума. В 1964 году Л.П. Саблеву с сотрудниками удалось возбудить в вакууме устойчивый дуговой разряд. В 1966 году они создали вакуумно-дуговой испаритель титана (рис. 1.1) [5].

Этот испаритель содержал плоский титановый катод диаметром 300 мм и анод в виде плоской решетки. Минимальный ток стабильного горения дуги первого электродугового испарителя титана составлял 170...200 А.



*Рис. 1.1. Схема вакуумно-дугового испарителя титана:
1 – катод, 2 – анод, 3 – поджигающее устройство*

Через год был создан первый вакуумно-дуговой насос; за рубежом аналогичное устройство было заявлено лишь год спустя. В последующее десятилетие в сотрудничестве с НИАТ (Москва) было создано семейство вакуумных промышленных агрегатов серии АВЭД [6]. Высокая быстрота откачки (до 80000 л/с в диапазоне давлений от $1 \cdot 10^{-4}$ до 6 Па), относительная простота, надежность новых насосов и «безмасляный» вакуум обеспечили широкие возможности применения в производственных целях, особенно при откачке в условиях интенсивного газовыделения (в вакуумной металлургии, в установках электронной плавки и сварки, в вакуумных печах отжига крупногабаритных изделий, таких, например, как титановые плоскости самолета ТУ-144).

Успехи по разработке электрофизических вакуумных насосов на основе вакуумно-дугового разряда способствовали развитию другой тематики. В 1967 году А.А. Романовым и А.А. Андреевым были начаты исследования по использованию вакуумной дуги для осаждения покрытий, главным образом из тугоплавких металлов и их соединений. Эти исследования показали, что вакуумно-дуговое осаждение является новой технологической нишей для синтеза тугоплавких соединений в виде покрытий (нитридов, карбидов и др.) на основе переходных металлов IV, V, VI групп периодической системы элементов с неметаллами (N, C, B).

К концу 60-х годов прошлого века группа соединений на основе переходных металлов с неметаллами по результатам многочисленных исследований в массивном и порошкообразном состояниях представляла

особый интерес как для технологов, так и для ученых. Высокие температуры плавления, вплоть до 4200 К и выше, позволяли использовать эти соединения как высокотемпературные материалы. Было обнаружено, что они обладают высокими значениями тепло- и электропроводности, а также высокой химической инертностью и каталитической активностью. Но одно свойство этих материалов выделило их в особую категорию – это высокая твердость, благодаря которой такие материалы получили название высокотвердых или сверхтвердых - в зависимости от величины твердости. Практическое применение вакуумно-дугового разряда для осаждения покрытий открывало возможности для разработки нового метода синтеза тугоплавких соединений, обладающих высокой твердостью. Результаты первых исследований оказались чрезвычайно обнадеживающими. В 1968 году А.А. Андреев и А.А. Романов создали первый лабораторный вакуумно-дуговой испаритель (рис. 1.2) [7, 8].

Два последующих года ими непрерывно совершенствовалась конструкция нового испарителя с целью повышения надежности и устойчивости его работы [9]. На испарителе новой конструкции при испарении графитового катода в 1970 году они впервые синтезировали пленку алмазоподобного углерода [10]. Микротвердость вакуумно-дугового углеродного конденсата была близка к микротвердости природного алмаза. Однако по режимным соображениям полученные результаты не были опубликованы. В том же году они впервые синтезировали покрытия на основе нитрида молибдена с микротвердостью 30...34 ГПа, которая в пять с лишним раз превышала значение микротвердости для массивного материала (6,3 ГПа) [11]. Данная работа оказалась новым методом синтеза тугоплавких покрытий.

Высокие результаты показали эти покрытия на режущих инструментах [12]. Стендовые испытания этих покрытий были проведены в 1971 году на поршневых кольцах мощных дизелей и показали почти десятикратное снижение их износа по сравнению со штатными кольцами, покрытыми гальваническим хромом, а также износа работающих совместно с ними цилиндров. Так как мощные дизели входили в категорию изделий специальной техники, то результаты этих исследований были частично опубликованы лишь 10 лет спустя [11, 13].

Следующим шагом в развитии нового метода синтеза высокотвердых покрытий стали более масштабные промышленные испытания. В течение 1972-1973 годов на 8-м Государственном подшипниковом заводе (ГПЗ) (Харьков) были проведены промышленные испытания 800 отрезных резцов из быстрорежущей стали Р6М5. Они имели высокотвердые покрытия на основе нитрида молибдена, легированного титаном и цирконием. Резцы подвергались

последующим двукратным переточкам по задней и боковым поверхностям. Испытания показали увеличение стойкости этих резцов при обработке стали ШХ - 15 в среднем в 6 раз по сравнению с такими же резцами без покрытий.

По результатам испытаний было принято решение создать опытно-промышленную установку для синтеза высокотвердых покрытий. Два первых образца установки «Булат-2» были изготовлены в ННЦ ХФТИ и переданы в эксплуатацию на ГПЗ-8 и завод им. Малышева в 1974 году. Одновременно была разработана и передана заводам технология нанесения покрытий из нитрида титана, который был в то время на порядок дешевле, чем молибден. Переход на титан оказался большой удачей. На ГПЗ-8 в этой установке наносили покрытия из нитрида титана на 800 отрезных резцов одновременно. Через год оказалось, что количество потребляемых на заводе за год отрезных резцов сократилось. При этом на заводе отказались от дефицитной быстрорежущей стали Р18 и перешли на более доступную и дешевую марку Р6М5. От ранее потребляемых 150 тыс. отрезных резцов из стали Р18 в обороте осталось 90 тыс. отрезных резцов из стали Р6М5, которая в эксплуатационных условиях завода была в 1,5 раза менее износостойкой, чем Р18.

Установка «Булат-2» стала прототипом всего семейства вакуумно-дуговых установок, созданных впоследствии в СССР и за его пределами. В частности, установки серии ИЭТ-8, разработанные во ВНИИЭТО (Москва), сохранили её конструктивные основные технические решения. Промышленные испытания нового метода синтеза высокотвердых покрытий из мононитрида титана сопровождались интенсивными исследованиями по его оптимизации, проработкой отдельных технологических операций, доработкой всех узлов и систем технологического оборудования. Новая технология получает известность под аббревиатурой КИБ (конденсация с ионной бомбардировкой) и передаётся заводам вместе с установками [14].

С учётом проведения широких производственных испытаний режущих инструментов в мае 1974 года вышло Постановление Госкомитета по науке и технике при Совете Министров СССР. Согласно этому Постановлению ННЦ ХФТИ назначается головным предприятием в программе создания и внедрения новой технологии и оборудования для нанесения высокотвердых износостойких покрытий на инструменты и детали машин, металлизации природных алмазов и синтетических сверхтвёрдых материалов. К работам привлекаются предприятия девяти союзных министерств. К осени 1974 года в ННЦ ХФТИ создаётся крупная научно-исследовательская лаборатория. Её ряды пополняют И.И. Аксёнов, В.Е. Стрельницкий, В.В. Кунченко, В.М. Хороших и др. Руководителем назначается доктор физ.-мат. наук В.Г. Падалка.

В новой лаборатории, наряду с прежней тематикой по разработке оборудования и технологий нанесения высокотвердых покрытий, начинаются исследования взаимодействия катодного пятна с магнитными полями, характеристик металлической и газометаллической плазмы, разрабатываются методы инициирования и стабилизации разряда, создаются методы формирования плазменных потоков, способы их фокусировки, отклонения и транспортировки. Исследуются процессы нанесения покрытий на природные алмазы и синтетические сверхтвёрдые материалы для последующей пайки, развёртываются работы по синтезу алмазоподобных углеродных пленок. Одновременно с этим проводятся опытно-конструкторские и опытно-технологические разработки. Многие приоритетные технические решения защищаются авторскими свидетельствами на изобретения. Наиболее важные из них патентуются за рубежом в десятках стран мира. Создается новая модель вакуумно-дуговой установки – «Булат-3», первая партия которой (20 шт.) изготавливается харьковскими предприятиями на принципах кооперации (1977 – 1978 гг.) (рис. 1.3).

С 1979 года начинается их серийный выпуск заводом «Двигатель» («Булат-3Т», Таллинн) и Киевским заводом станков-автоматов («Булат-3К»). Высокая твердость покрытий из монокристалла титана наряду с высокой адгезией делала их уникальным товаром на рынке металлорежущих инструментов.

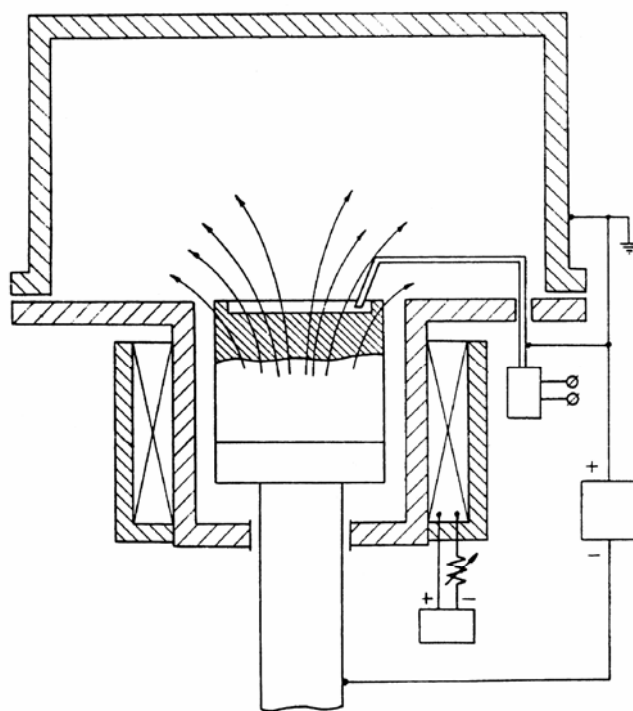


Рис. 1.2. Схема вакуумно-дугового испарителя установок серий «Булат-3» и ИЭТ-8 [9]

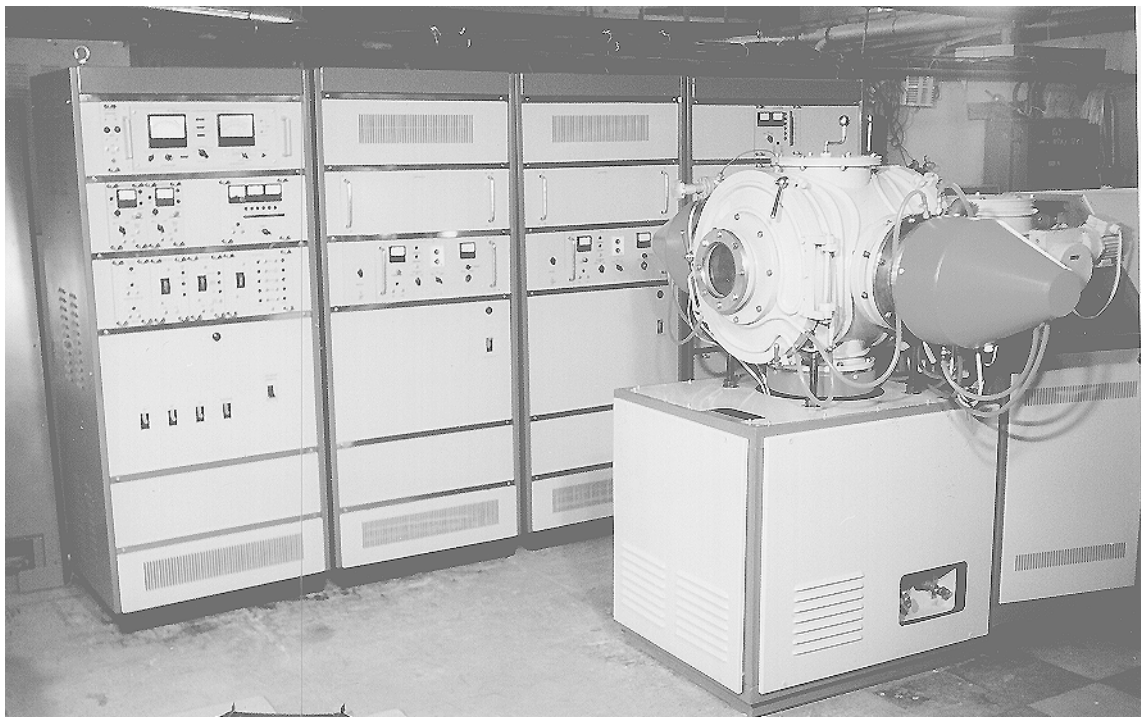


Рис. 1.3. Вакуумно-дуговая установка «Булат-3»

В декабре 1979 года подписано лицензионное соглашение, согласно которому Американской фирме «Noble Field» (после переименования в 1980 году «Multi Arc Vacuum Systems», или MAVS) передается технология осаждения покрытий TiN на инструменты из быстрорежущих сталей и пилотный образец установки «Булат-3». В полной мере используя приобретенное исключительное право на технологию, MAVS создаёт сеть дочерних фирм более чем в 40 пунктах Североамериканского, Европейского и Азиатского континентов.

Параллельно с широким внедрением новой технологии и оборудования в промышленности развитых стран мира в ННЦ ХФТИ продолжаются интенсивные исследования. Их высокая результативность обеспечивает Институту лидирующую роль в области вакуумно-дуговой технологии синтеза высокотвердых покрытий. Продолжаются исследования свойств металлической плазмы, кинетики физико-химических процессов в реакционном пространстве, эрозии катода и очистки плазменных потоков от капельной фазы. Разрабатываются уникальные испарительные системы с управляемым движением катодных пятен на поверхности протяжённых плоских и цилиндрических катодов, не имеющих принципиальных ограничений по линейным размерам. Разработан новый высокоэффективный способ ионного модифицирования поверхностей инструментальных и конструкционных сталей и сплавов, а также покрытий в плазме двухступенчатого дугового разряда низкого давления. Расширяются

работы в области поверхностного модифицирования инструментов. Создание магнитоэлектрических сепараторов (фильтров) для очистки плазмы от макрочастиц катодного материала обеспечило решающий прорыв в пионерском направлении – вакуумно-дуговой технологии синтеза плёнок аморфного алмаза. Разрабатываются новые функциональные покрытия для антиэрозионной и антикоррозионной защиты изделий, создаются биологически индифферентные покрытия для медицинских целей. Группой специалистов под руководством В.А. Белоуса с помощью «булатной» технологии разрешается проблема особой важности - защита урана от атмосферной и гидридной коррозии. Перечисление этих достижений можно продолжать.

Физико-технологические исследования в ННЦ ХФТИ проводятся параллельно с новыми конструкторско-технологическими разработками и внедрением их в производство. В середине 80-х годов установку «Булат-3» в серийном производстве заменила более совершенная «Булат-6», появилось несколько типов специализированных установок: «Булат-4», «Булат-5», «Булат-7», «Булат-ТНП».

В рамках целевой программы ГКНТ 1974 года во ВНИИЭТО в сотрудничестве с ННЦ ХФТИ создана серия установок типа ИЭТ-8. Позже, с учётом новых разработок харьковчан, этим институтом были разработаны более совершенные установки - ННВ 6.6-И1 и ННВ 6.6-И4, серийный выпуск которых, как и ИЭТ-8, был налажен на Саратовском и Новосибирском заводах электротермического оборудования.

Кроме ННЦ ХФТИ исследованиями вакуумно-дугового разряда, синтезом высокотвердых покрытий и разработкой технологического оборудования в СССР занимались также другие организации. С середины 70-х годов и до настоящего времени эта тематика с хорошими результатами разрабатывается в Институте технической физики (Днепропетровск), в Физико-техническом институте им. Иоффе (Санкт-Петербург), активные работы проводились в СКБ ВП (Рига); научные исследования и разработки оборудования велись в МВТУ им. Баумана (Москва). Украинскому филиалу ЦНИТИ МО СССР (при заводе им. Малышева) в 1972 году были переданы из ННЦ ХФТИ материалы по вакуумно-дуговому испарителю. С тех пор это предприятие, затем преобразованное в научно-исследовательский институт, самостоятельно разрабатывало вакуумно-дуговые установки («Юнион», ВУ-1Б, ВУ-2МБС), которые серийно выпускались в г. Сморгони (Беларусь) и Калининграде (Россия), а также различные технологии нанесения покрытий.

Приведенный на рис. 1.2 тип вакуумно-дугового испарителя оказался самым массовым в производстве. В различных модификациях их выпущено несколько десятков тысяч.

Важную роль в развитии нового технологического направления и в практическом его освоении сыграла широкая кооперация и сотрудничество ННЦ ХФТИ с рядом научно-исследовательских и конструкторских центров Советского Союза. В этом широком перечне можно отметить: Мосстанкин, ВНИИинструмент, НИИТавтопром, ВНИИтракторосельхозмаш, ВНИИЭТО, НПО «Ротор» (Москва), НПО «Азимут» (Ленинград), ЦНИТИ МО СССР (Москва), ХПИ (Харьков) и др. Начиная с 1973 года, основной объём испытаний режущих инструментов с покрытиями проводится в Московском государственном технологическом университете «Станкин». Практически все высокотвердые покрытия на режущем инструменте, полученные по новой технологии, синтезировались в ННЦ ХФТИ, а для дальнейших исследований и испытаний передавались в «Станкин» [15, 16]. Наряду с исследованием инструментов с новыми покрытиями совместно проводятся работы по малоизвестным планарным вакуумно-дуговым испарителям и системам двухступенчатого и сжатого вакуумно-дугового разряда [17-19]. Исследования, разработка и внедрение технологических процессов нанесения высокотвердых износостойких покрытий, а также работы по их патентованию и продаже лицензий выполняет ВНИИинструмент.

Разработкой вакуумно-дуговых установок начинают заниматься предприятия различных министерств бывшего СССР для решения своих специфических технологических задач. В качестве примера укажем: установка «Пуск» (НИИТавтопром при участии МВТУ им. Баумана); разработанные Украинским филиалом ЦНИТИ установки серии «Юнион» и ВУ2МБС (Калининградского и Сморгоньского производства); установки с импульсными источниками углеродной плазмы (Белгородское КБ «Ритм»); установки для осаждения покрытий на крупногабаритные изделия (Укроргстанкинпром, Харьков); установка для нанесения покрытий на поршневые кольца (НИИТавтопром).

Надо особо отметить систему подготовки операторов установок, которая в решающей степени способствовала эффективности производственных участков, оснащённых вакуумно-дуговыми установками. С 1977 года в Харькове при Доме техники работали курсы обучения оперативного персонала. В Жёлтых Водах и Таллинне с этой же целью ежегодно проводились школы и школы-конференции. Они обеспечивали обучение и повышение квалификации операторов установок, инженеров и научных сотрудников различных предприятий со всего Советского Союза. Лекторами этих школ были в основном специалисты ННЦ ХФТИ. С распадом СССР эта система подготовки и непрерывного повышения квалификации оперативного персонала прекратила своё существование.

Более активно идёт развитие вакуумно-дуговых технологий в дальнем зарубежье. Помимо «Multi Arc» с её многочисленными филиалами этим уже занят целый ряд исследовательских центров: Lawrence Berkeley National Laboratory (Калифорнийский университет, США), Corporate Research (Сент-Пол, США), Сиднейский технологический университет (Австралия), Кембриджский университет (Великобритания), Фраунгоферовский институт IWS Dresden (Германия), VTD Vakuumtechnik Dresden и Metaplas (Бергш Гладбах, Германия), Тель-Авивский университет (Израиль), Уханьский научно-технологический университет (Китай), Варшавский технологический университет (Польша) и многие другие, сотрудничающие друг с другом, обменивающиеся опытом на многочисленных, ставших регулярными, международных конференциях и симпозиумах (ICMCTF, ISDEIV, TATF, DIAMOND FILMS и др.).

Создаются новые вакуумно-дуговые испарители: установки, в которых плазменные потоки содержат незначительное количество капельной фазы; установки с плазменными источниками, работающие как в дуговом, так и в магнетронном режимах; установки для нанесения покрытий на крупногабаритные изделия. Совершенствуются технологии нанесения покрытий.

В настоящее время на постсоветском пространстве серийный выпуск прежних вакуумно-дуговых установок прекращён. Установки для конкретных целей выпускаются некоторыми предприятиями по отдельным заказам с учётом современных требований, но на базе прежних испарителей. Из прежнего количества вакуумных установок (их было изготовлено несколько тысяч) менее половины функционируют в основном на малых предприятиях для нанесения износостойких покрытий на инструменты и детали машин, декоративных покрытий на металлические и керамические изделия, а также для нанесения защитно-декоративных покрытий на металлические зубные протезы и имплантаты.

За последние 15 лет квалификация технического и оперативного обслуживающего персонала существенно снизилась, соответственно снизились уровень сложности и качество выполняемых работ. Положение усугубляется отсутствием научно-технической литературы по данному профилю, которая помогала бы создавать новое оборудование, грамотно обслуживать установки, совершенствовать их, обучать новых специалистов. Такая литература также нужна студентам и аспирантам университетов, где имеются соответствующие специальности.

Современное возрождение и рост промышленности, особенно машиностроения немыслимы без развития нанотехнологий, с которыми непосредственно связаны и вакуумно-дуговые процессы.

Быстроразвивающимся научным направлением последних лет являются вакуумно-дуговые технологии нанесения сверхтвёрдых наноструктурных покрытий. Существующее сегодня вакуумно-дуговое оборудование принципиально можно использовать для нанесения таких покрытий, однако нужно создавать и осваивать новое, более совершенное. Для этого есть все предпосылки - возможности вакуумно-дугового разряда далеко не исчерпаны.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Anders. Cathodic Arcs. Springer Science Business Media, New York, 2008, 540 p.
2. R.L. Boxman Early History of Vacuum-Arc Deposition // IEEE Trans. on Plasma Sci. 2001, v. 29, Iss. 5, part 1, p. 759-761.
3. Donald M. Mattox. The History of Vacuum Coating Technology. 2002, Donald M. Mattox, Albuquerque, NM, USA, 48 p.
4. И.И. Аксенов, А.А. Андреев. Вакуумно-дуговые ионно-плазменные технологии покрытий в ХФТИ // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». 1998, в. 2(3), 3(4), с.3-10.
5. А.с. СССР № 235523, заявл. 21.09.1966 / Электродуговой испаритель металла / Л.П. Саблев, В.В. Усов, А.А. Романов, Ю.И. Долотов, В.М. Лунев, В.Н. Луценко, Н.П. Атаманский, Н.А. Кушнир // Открытия, изобретения. 1968.
6. Л.П. Саблев, Ю.И. Долотов, Е.Г. Гольдинер, Л.И. Гетьман, С.А. Круглов, В.Н. Луценко. Электродуговой сорбционный агрегат ВЭД-1 // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика и техника высокого вакуума». 1973, в. 1(1), с. 21-22.
7. А.с. СССР № 367752, заявл. 07.05.1968. Устройство для нанесения покрытий в вакууме / А.А. Романов, А.А. Андреев, В.Н. Козлов // Открытия, изобретения. 19.03. 76, № 18.
8. А.с. СССР № 284883, заявл. 10.01.1969. Электродуговой испаритель / А.А. Романов, А.А. Андреев, В.Н. Козлов // Открытия, изобретения. 1976, № 18.
9. US Pat. № 4512867. Method and Apparatus for Controlling Plasma Generation in Vapor Deposition / A.A. Andreev, A.A. Romanov. 1985.
10. А.с. СССР № 69015, заявл. 23.07.1971. Способ получения высокотвердых материалов на основе углерода / А.А. Романов, А.А. Андреев.
11. А.А. Андреев, Л.В. Булатова, А.С. Булатов, Г.Н. Картмазов, Т.В. Кострица, А.А. Романов. Структура высокотвердых покрытий на основе молибдена, полученных при конденсации вакуумно-дугового разряда // Металловедение и термическая обработка металлов. 1981, №5, с. 33-35.

12. А.А. Романов, А.А. Андреев, А.С. Логинов, А.В. Колядинский, И.Ф. Приходько, В.М. Горелик, А.А. Этингант. Упрочнение режущего инструмента из быстрорежущих сталей методом конденсации с ионной бомбардировкой // Производственно-технический бюллетень. 1973, № 8, с. 26-28.

13. А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов, В.В. Кунченко. Покрывтия для поршневых колец // Тяжёлое машиностроение. 1999, № 2, с. 9-10.

14. И.И. Аксёнов, А.А. Андреев, В.Г. Брень, и др. Покрывтия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // Украинский физический журнал. 1979, т. 24, № 4, с. 515-525.

15. А.С. Верещака, И.П. Третьяков. Режущие инструменты с износостойкими покрывтиями. М.: «Машиностроение», 1986, 192 с.

16. Pat. USA №5.451.308. Electric arc metal evaporator / L.P. Sablev, A.A. Andreev, S.N. Grigoriev. 1995.

17. Pat. USA 5.503.725. Method and device for treatment of products in gas-discharge plasma / L.P. Sablev, A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, A.S. Metel. 1996.

18. Л.П. Саблев, А.А. Андреев, Р.И. Ступак, В.М. Шулаев. Нагрев материалов потоками электронов из плазмы вакуумно-дугового разряда с холодным катодом // Сб. докл. 3-й Межд. конф. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов». Харьков, 2002, ч. 1, с. 38–44.

19. Л.П. Саблев, А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов, В.М. Шулаев, Р.И. Ступак, А.М. Чикрыжов. Некоторые характеристики сжатого газового дугового разряда с плазменным катодом // Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. Харьков, 2006, т. 1, с. 158–162.

Глава 2

ВАКУУМНО-ДУГОВОЙ РАЗРЯД

2.1. Процессы на катоде

2.1.1. Свойства и характеристики катодного пятна

При вакуумно-дуговом разряде с холодным катодом ток дуги на катоде стягивается в отдельные точки, называемые катодными пятнами (КП). Катодные пятна – очень важное явление в вакуумных дугах. Их изучению посвящены многие публикации в научных журналах и фундаментальные труды, например [1-3]. Однако до сих пор не существует общепринятого объяснения некоторых их свойств, в том числе такого, как обратное движение в тангенциальном магнитном поле.

КП – это ярко светящиеся точки, быстро перемещающиеся по поверхности катода. КП 1-го типа существуют в низком вакууме, а также в высоком вакууме при наличии на катоде диэлектрических плёнок или различных загрязнений. КП 2-го типа образуются на очищенных (в частности, катодным пятном) поверхностях и при высоком вакууме. КП 3-го типа появляются при больших токах, главным образом, на катодах с высокой упругостью паров.

Для КП 1-го типа характерны высокая скорость перемещения (100...500 м/с) и низкая эрозия катода. Судя по свечению плазмы диаметр этих пятен, например для бериллия, составляет ~ 460 мкм [4]. Внутренняя структура КП 1-го типа состоит из значительного числа (нескольких десятков) одновременно существующих ячеек с размерами около микрометра. В частности, на медном катоде КП диаметром 50...80 мкм состоят из фрагментов с размерами 5...30 мкм и током 10...30 А. Фрагменты имеют тонкую внутреннюю структуру в виде одновременно существующих ячеек [5]. Внутри КП 1-го типа ячейки могут располагаться друг от друга на расстоянии 20...50 мкм.

КП 2-го типа обладают скоростями перемещения, на два порядка меньшими, и эрозией, примерно на два порядка большей, чем КП 1-го типа. Диаметр такого пятна, оценённый по ширине пика яркости, составляет 10...40 мкм, и его тонкая внутренняя структура в виде ячеек просматривается слабее [2, 4].

КП 3-го типа малоподвижны, генерируют большое количество капельной фазы и существуют преимущественно на легкоплавких металлах [6].

Время существования ячейки составляет $10^{-7} \dots 10^{-9}$ с, ток ячейки - от долей ампера до нескольких ампер. Диаметр, судя по размеру расплавленных кратеров, от 1 мкм и более, плотность тока, больше 10^8 А/см² [1-3]. Ускорение и увеличение кратности заряда ионов происходит в пределах $2 \cdot 10^{-4}$ см от катода. За пределами $5 \cdot 10^{-4}$ см

прекращаются реакции в плазме, и далее её состав изменяется мало. Вблизи катода температура электронов не превышает 5 эВ.

Вокруг КП как 1-го, так и 2-го типов существует ореол свечения плазмы, интенсивность которого спадает в 2-3 раза на расстоянии около 400 мкм по мере удаления от границы КП [4].

При распаде одних ячеек возникают другие внутри пятна или вне его границ в пределах плазменного ореола. В последнем случае вокруг новой ячейки образуются другие и, таким образом, создается новое КП. Поэтому КП перемещается «прыжками» на расстояние до 300 мкм и более [4, 5], и его скорость движения определяется величиной этих «прыжков».

При увеличении тока разряда количество ячеек в КП и его размеры увеличиваются, затем КП делится на фрагменты, которые отталкиваются друг от друга [1]. Величина тока, при котором КП устойчиво существует, зависит от материала катода, его типа (плёночный или массивный), величины внешнего магнитного поля, давления газа, конструкции испарителя, параметров внешней электрической цепи и др. В частности, токи, при которых КП начинает делиться, на плёночных катодах составляют доли ампер и возрастают с увеличением толщины плёнки до нескольких ампер. На массивных катодах они составляют уже десятки ампер [1]. Токи разряда, при которых начинается деление КП, имеют важное практическое значение при конструировании и эксплуатации вакуумно-дуговых испарителей, поскольку большинство из них работает наиболее устойчиво в тех случаях, когда на катоде одновременно существуют два и более КП. В табл. 2.1 приведены ориентировочные значения токов разряда, при которых начинается деление КП на массивном катоде [2].

2.1. Ток разряда, при котором начинается деление КП.

Материал катода	Ток КП, А
Свинец	5...9
Цинк	9...20
Индий	15...18
Алюминий	30...50
Хром	30...50
Серебро	60...100
Железо	60...100
Титан	70
Медь	75...100
Молибден	150
Вольфрам	250...300

В отсутствие внешних магнитных полей КП хаотически перемещается по катоду, однако на протяжённом катоде оно всегда движется к месту подключения источника питания дугового разряда.

При наличии внешнего тангенциального магнитного поля для КП 1-го типа характерно возникновение сильного ореола, вытянутого в направлении последующего движения пятна (в «антиамперовом» направлении) и представляющего собой плазменный поток со скоростью фронта 5...10 км/с. Для КП 2-го типа в магнитном поле ореол также имеет несимметричное распределение яркости свечения плазмы и также вытянут в сторону обратного движения. КП как 1-го, так и 2-го типа перемещаются в сторону, противоположную предписываемой правилом Ампера, в пределах угла $\pm 45^\circ$ к направлению движения [5].

Скорость перемещения КП растет с увеличением тока, проходящего через него [7]. На рис. 2.1 показана зависимость скорости КП от величины тока дуги. С увеличением тока дуги темп увеличения скорости КП замедляется, достигая насыщения, при этом в диапазоне изменения тока существует одно КП.

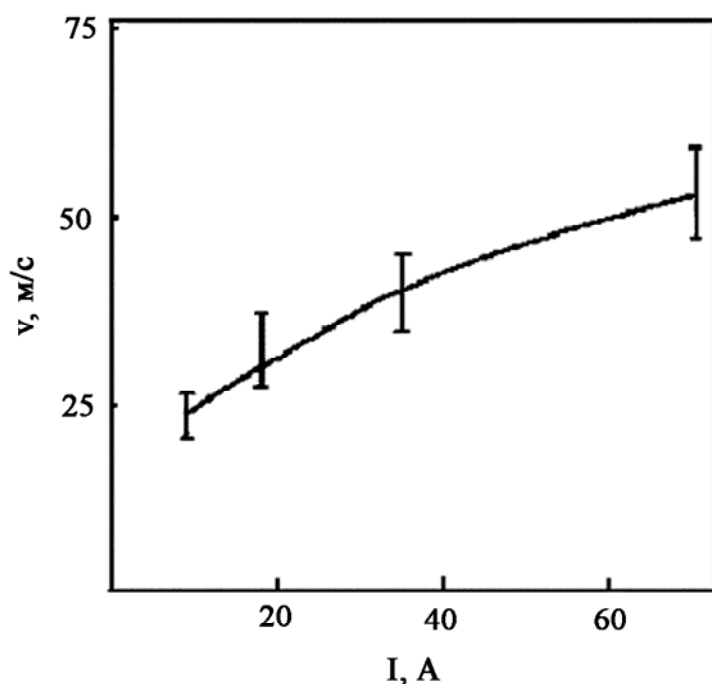


Рис. 2.1. Зависимость скорости КП от тока дуги на катоде из титана. $B = 0,125$ Тл [7]

С увеличением индукции тангенциального магнитного поля траектория движения КП становится более выпрямленной, его направленная скорость увеличивается, достигая насыщения, уровень которого различен для разных металлов.

На рис. 2.2 показаны графики зависимости скорости КП от величины индукции магнитного поля для нержавеющей стали, титана и молибдена. Явная корреляция между скоростью КП и температурой плавления металлов не просматривается.

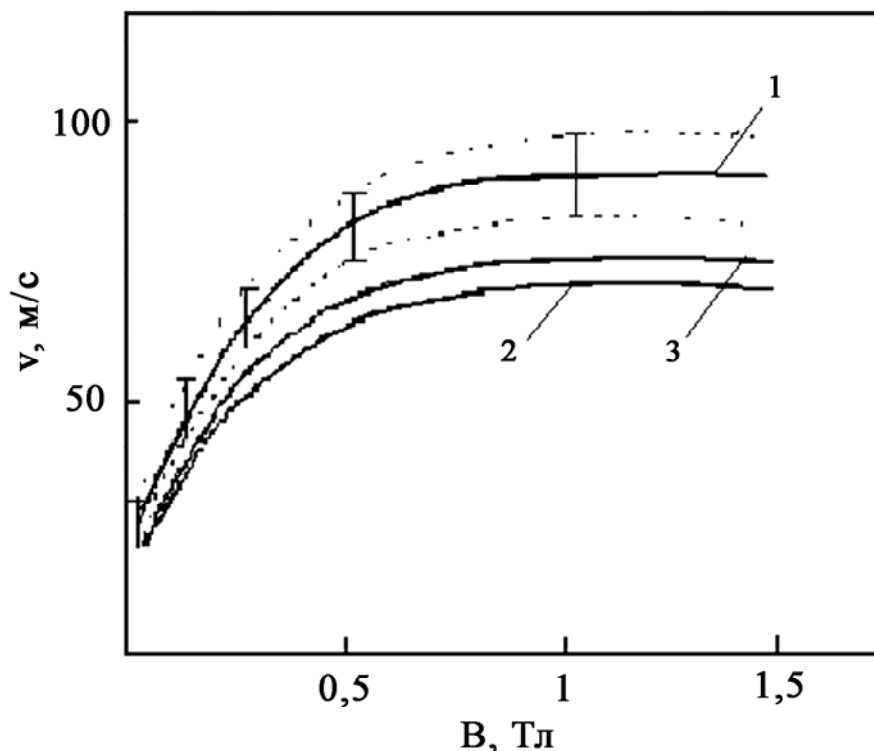


Рис. 2.2. Зависимость скорости КП 2-го типа от индукции тангенциального магнитного поля для катодов из нержавеющей стали (1), титана (2) и молибдена (3). Ток дуги 35 А. Диапазон отклонений скорости показан только для нержавеющей стали; для молибдена и титана он аналогичен [8]

На рис. 2.3 изображены графики зависимости скоростей КП 1-го и 2-го типов от величины магнитного поля. Заметно, что характер обоих графиков аналогичен, что может говорить об одинаковой физической природе этих явлений.

Если магнитное поле увеличивается более чем до 1 Тл, КП может менять направление движения на противоположное, т.е. при дальнейшем увеличении магнитного поля - двигаться согласно правилу Ампера (рис. 2.4) [9].

При повышении температуры катода скорость КП снижается. На рис. 2.5 приведены графики зависимости скорости КП и коэффициента эрозии от температуры на катоде из алюминиевого сплава. Видно, что более интенсивно скорость КП снижается в области повышенных температур и столь же быстро с повышением температуры катода растёт коэффициент эрозии.

За последнее время в плазменных потоках микросекундных вакуумных дуг с токами около 10 А обнаружены ионы с энергиями, достигающими 10...20 кэВ, в то время как при более длительных дугах энергия ионов обычно находится в пределах сотни электрон-вольт.

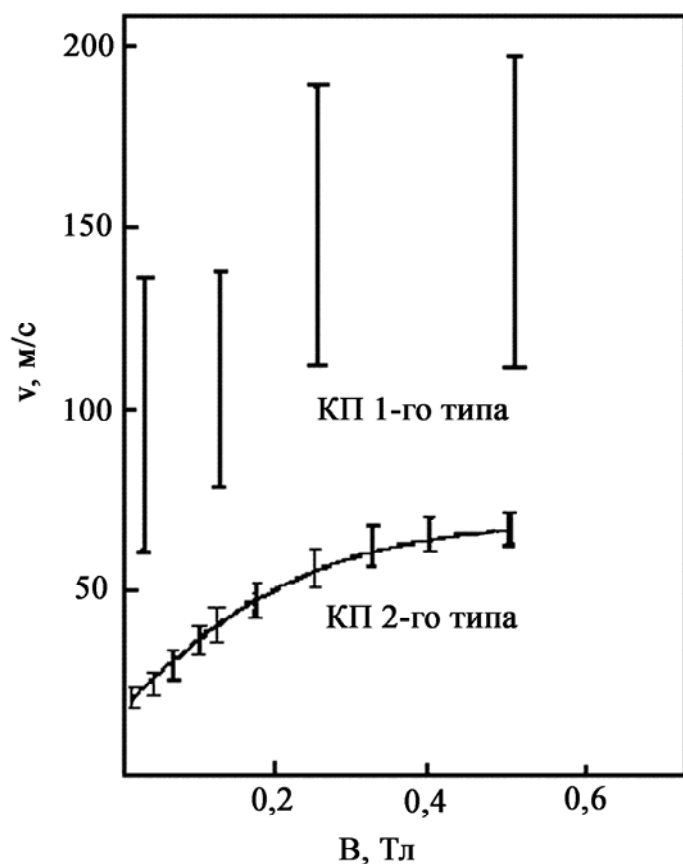


Рис. 2.3. Зависимость скорости КП 1 и 2-го типов от величины магнитного поля на катоде из титана [8]

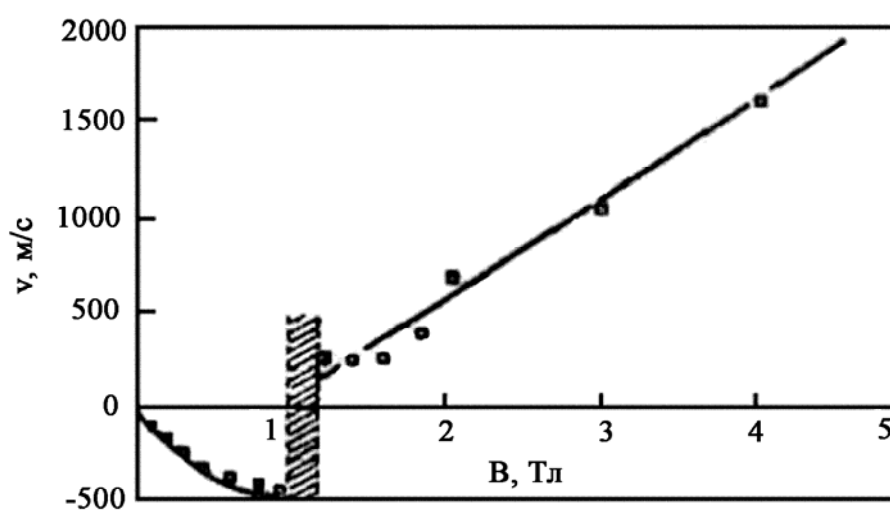


Рис. 2.4. Зависимость направления и скорости движения КП от величины внешнего магнитного поля [9]

Авторы этих публикаций объясняют увеличение энергии ионов гидродинамическим вовлечением частиц расширяющимся в вакуум электронным газом, газодинамическим ускорением плазменных потоков, обусловленных высоким градиентом давления плазмы вблизи катода, магнитогидродинамическими силами, связанными с протекающим в плазменной струе током и приводящими к сжатию струи собственным магнитным полем. Эти теории не в полной мере

объясняют механизмы ускорения ионов, особенно, что касается зависимости их энергии от кратности заряда.

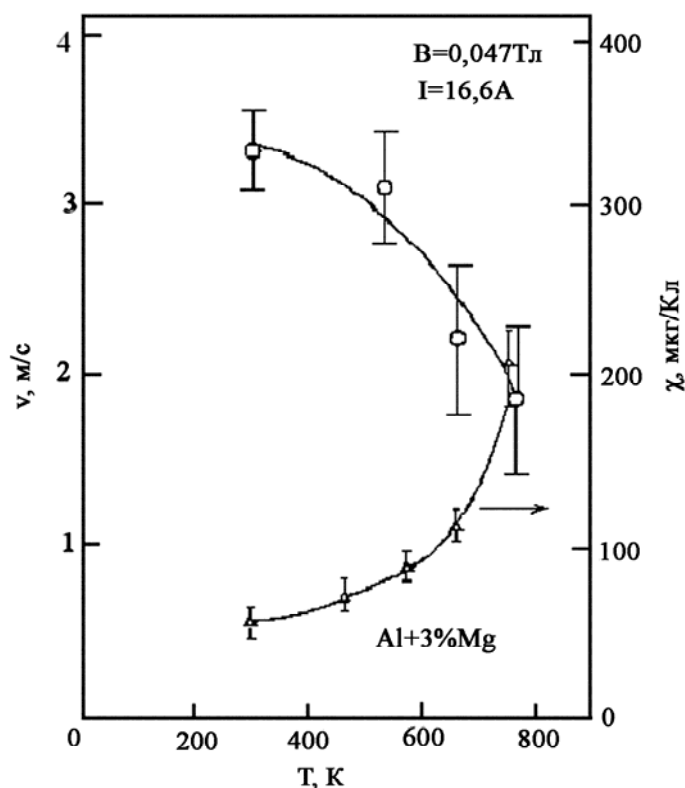


Рис. 2.5. Зависимость скорости КП и коэффициента эрозии от температуры катода из алюминиевого сплава (Al + 3 % Mn). $B = 0,047 \text{ Тл}$, $I = 16,6 \text{ А}$ [10]

В вакуумно-дуговой плазме обнаружены также потоки электронов, ускоренных до энергий 50...1000 эВ [11-13]. В низковольтном разряде при токах 10...20 А эти потоки представляют собой серию вспышек общей длительностью около 50 нс, возникающих главным образом при погасании катодных пятен. В работе [11] энергия ускоренных электронов оценивается в 50 эВ, что более чем на порядок превышает энергию электронов в плазме дугового разряда (1...3 эВ). Предполагаемой причиной ускорения электронов автор [11] считает развитие плазменных волн при разрядных неустойчивостях, в частности при погасании катодного пятна. Согласно [13] электроны с энергией более 1 кэВ регистрируются при больших (более 100 кА) токах дуги (когда скорость возрастания тока достигает 10^{13} А/с).

Представляют интерес сведения о генерации импульсов рентгеновского излучения длительностью 0,03...1,5 нс из катодного пятна [13, 14], причём эти импульсы совпадают по времени и

длительности с импульсами потоков высокоэнергетичных ионов [13]. Установлено, что при напряжении разряда 2,7 кВ длительность импульсов рентгеновского излучения составляет 30...200 пс. При более низких напряжениях (до 150 В) их длительность колеблется в диапазоне 0,03...2,5 нс. Излучение происходит из отдельных центров (их может быть несколько) размерами около 0,6...3 мкм. Автор [14] объясняет причины возникновения и параметры пучков рентгеновского излучения процессами, связанными с быстрыми изменениями собственного магнитного поля ячейки в её плазменном канале диаметром 2 мкм и плотностью плазмы в нем 10^{26} м^{-3} , которые приводят к флуктуациям электрического поля до нескольких киловольт и более. В настоящее время существует много различных точек зрения, объясняющих в отдельности те или иные свойства или особенности поведения катодных пятен (например, наличие пятен трёх типов, их деление, увеличенный радиус их взаимодействия с магнитным полем, движение в магнитном поле в направлении, противоположном предписываемому правилом Ампера, рентгеновское излучение, ускорение ионов вплоть до энергий в несколько килоэлектронвольт против направления основного электрического поля, присутствие аномально ускоренных электронов и др.). Все эти явления объясняет с единых позиций физическая электронно-магнитная модель катодного пятна [15].

2.1.2. Электронно-магнитная модель катодного пятна

Предлагаемая модель катодного пятна является упрощенной, она не учитывает влияния паров, плазмы и капель материала катода, гидродинамических процессов в ячейке и др.

Магнитное поле, создаваемое током через эмиссионный центр ячейки, можно оценить из формулы зависимости для поля линейного проводника с током $B = \mu_0 I / \pi D$, где D – диаметр токового канала.

В окрестностях ячейки существует круговое тангенциальное магнитное поле $H_{я}$, созданное током через ячейку $I_{я}$. Для T_i величина тока $I_{я}$, равная удвоенному значению порогового (минимального) тока, в случае массивного катода составляет 4 А [1]. Тогда при диаметре ячейки $1 \cdot 10^{-4}$ см собственное магнитное поле у края ячейки $\approx 16\,000$ Э и уменьшается в радиальном направлении как $1/R$, где R – радиус поля.

Ток, проходящий через ячейку, представляет собой импульс с амплитудой в несколько ампер, длительностью $10^{-7} \dots 10^{-9}$ с [2, 3]; длительность его переднего (увеличение тока) фронта, например для Мо и Си, составляет $(3 \dots 5) \cdot 10^{-9}$ с [2], заднего (погасание ячейки) – такую же величину. Во время прохождения импульса тока - в результате изменения собственного магнитного поля ячейки - в её окрестностях индуцируются электрические поля, величина которых в месте контакта с поверхностью металлического катода может достигать $3,5 \cdot 10^7$ В/см [4].

Таким образом, вокруг ячейки у поверхности катода при увеличении и спаде тока возникают скрещённые $(E \times H)$ -поля, значения которых убывают с увеличением расстояния от центра ячейки примерно как $1/R$. Под действием индуцированных электрических полей по периметру ячейки, где магнитные поля максимальны и соответственно максимальны значения dH/dt , протекают индуцированные токи, аналогичные гало-токам, которые возникают в плазме токамака при прохождении через плазму импульсов разрядного тока, и направленные противоположно основному разрядному току, т.е. по периметру токового канала $E_{\text{и}} > E_0$ [16].

При увеличении тока индуцированное электрическое поле $E_{\text{и}}$ направлено противоположно основному электрическому полю E_0 (рис. 2.6).

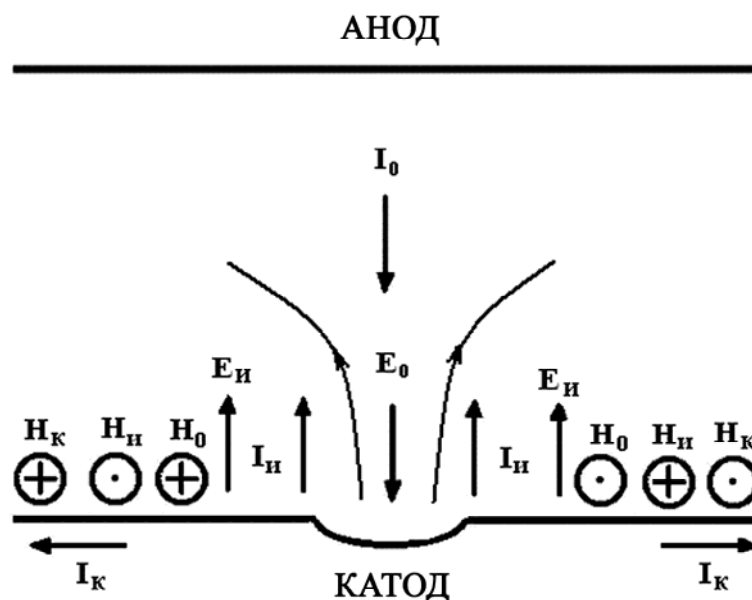


Рис. 2.6. Схема электрических и магнитных полей ячейки при возрастании в ней тока. E_0 , $E_{\text{и}}$ – основное и индуцированное электрические поля; I_0 , $I_{\text{и}}$ – основной и индуцированный токи ячейки; $I_{\text{к}}$ – ток, протекающий по катоду; H_0 , $H_{\text{и}}$, $H_{\text{к}}$ – магнитные поля, созданные этими токами [15]

Ионы из прикатодной плазмы движутся в направлении анода, ускоряясь до энергий, определяемых полем $E = E_{\text{и}} - E_0$ (поскольку по периметру ячейки $E_{\text{и}} > E_0$). Поэтому энергия ускоренных ионов зависит от скорости возрастания тока в ячейке и (как видно из рис. 2.7) при скорости возрастания тока до 10^9 А/с может достигать 1 кэВ.

Однако вследствие высокой плотности прикатодной плазмы (порядка 10^{26} м⁻³ [17]) они теряют энергию и кратность заряда на столкновениях с её частицами. Поэтому средняя энергия и заряд

ионов уменьшаются с увеличением коэффициента эрозии катода, который непосредственно характеризует плотность и объём плазменного факела [18].

В работе [18] И. Бейлис расчётным путём установил, что с увеличением скорости возрастания тока снижается коэффициент эрозии катода. Из рис. 2.8 видно, что при этом увеличивается средняя энергия ионов.

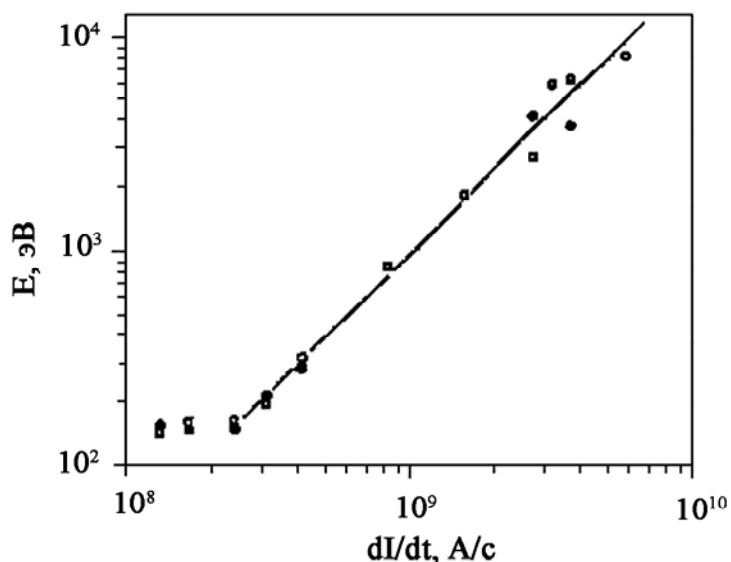


Рис. 2.7. Зависимость средней энергии ионов от скорости возрастания тока в вакуумной дуге для ионов Cu^+ (○), Cu^{2+} (●) [19]

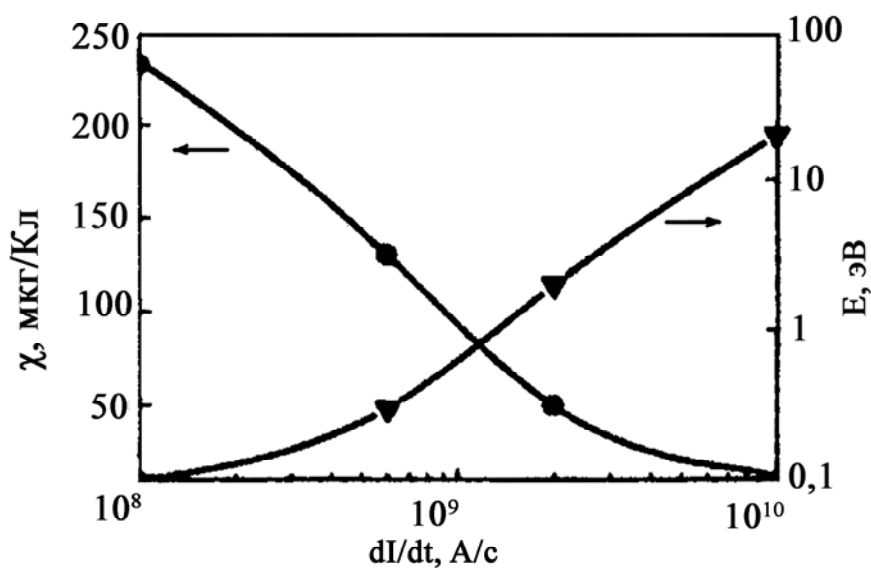


Рис. 2.8. Зависимость рассчитанного коэффициента эрозии (слева [18]) и измеренной энергии ионов (справа [19]) от скорости роста тока в дуге

В частности, средняя энергия и заряд ионов уменьшаются по мере увеличения температуры катода [20], когда коэффициент эрозии возрастает [2]. Как видно из табл. 2.2 и 2.3, даже относительно небольшое изменение температуры катода приводит к существенному снижению средней энергии и кратности заряда ионов.

2.2. Влияние температуры катода на среднюю энергию ионов и зарядовый состав ионного компонента плазменных потоков при $I_0 = 100 \text{ A}$, $p = 7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ [20]

Температура катода $T_k, \text{ K}$	Отношение средней энергии ионов к кратности зарядов $E_{iz}/Z, \text{ эВ}$			Относительное содержание ионов титана $n_{iz} \cdot v_{iz} / \sum n_{iz} \cdot v_{iz}, \%$		
	Ti ¹⁺	Ti ²⁺	Ti ³⁺	Ti ¹⁺	Ti ²⁺	Ti ³⁺
390	57	35	21	17	81	2
620	33	22,5	9	29	69	2
770	32	22	7	34	65	1

2.3. Зависимость относительного содержания ионов молибдена различной кратности заряда в плазменном потоке от интегральной температуры катода и тока дуги ($p = 7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$) [20]

Температура катода $T_k, \text{ K}$	Ток дуги $I_0, \text{ A}$	Относительное содержание ионов титана $n_{iz} v_{iz} / \sum n_{iz} v_{iz}, \%$					
		Mo ¹⁺	Mo ²⁺	Mo ³⁺	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺
410	90	3	47	39	9	1,5	0,5
560	90	5	83	11	1	0.5	—
560	220	6	82	10	2	—	—

Поэтому высокоэнергетичные ионы обнаруживаются при кратковременных дугах (микросекундных), когда поверхность катода не успевает нагреться, и отсутствуют при длительных (миллисекундных и более), когда повышается температура испаряемой поверхности и соответственно увеличивается коэффициент эрозии.

В случаях когда $dI/dt \sim 10^{13} \text{ A/c}$, например в высоковольтных дугах, индуцированное электрическое поле $E_{\text{и}}$ на четыре порядка больше по сравнению с обычной низковольтной дугой, а количество высокоэнергетичных ионов и их энергии существенно больше [18,19].

Одновременно индуцированное электрическое поле $E_{и}$ ускоряет электроны прикатодной плазмы в сторону катода, где они тормозятся у его поверхности, вызывая рентгеновское излучение [13,14], всплески которого совпадают во времени с импульсами высокоэнергетичных ионов [12]. В низковольтной дуге величина dI/dt составляет порядка 10^9 А/с, $E_{и}$ и, следовательно, ускорение электронов относительно невелико [11] и излучение практически отсутствует. При повышении напряжения на дуге скорость изменения тока существенно увеличивается (о чём можно судить по длительности импульса рентгеновского излучения 0,03...0,2 нс, которая равна длительности переднего фронта импульса тока), - излучение становится более жёстким [14]. Это же подтверждается и в работе [13], когда в высоковольтной дуге при токах 100 кА и соответственно $dI/dt \approx 10^{13}$ А/с электроны ускоряются до высоких энергий при жестком и рентгеновском излучении.

После достижения максимального значения тока в ячейке $E_{и} = 0$ и магнитное поле ячейки $H_{я} = H_0 + H_{к}$.

При снижении тока через ячейку (на заднем фронте импульса) (рис. 2.9) индуцированное электрическое поле $E_{и}$ совпадает по направлению с основным полем E_0 , направление индуцированного тока $I_{и}$ совпадает с направлением основного тока I_0 , т.е. $I_{я} = I_0 + I_{и}$. При этом поле $E_{и}$ ускоряет ионы в сторону катода, дополнительно разогревая края ячейки.

Рассматриваемая далее модель поведения КП относится именно к этой фазе тока через ячейку.

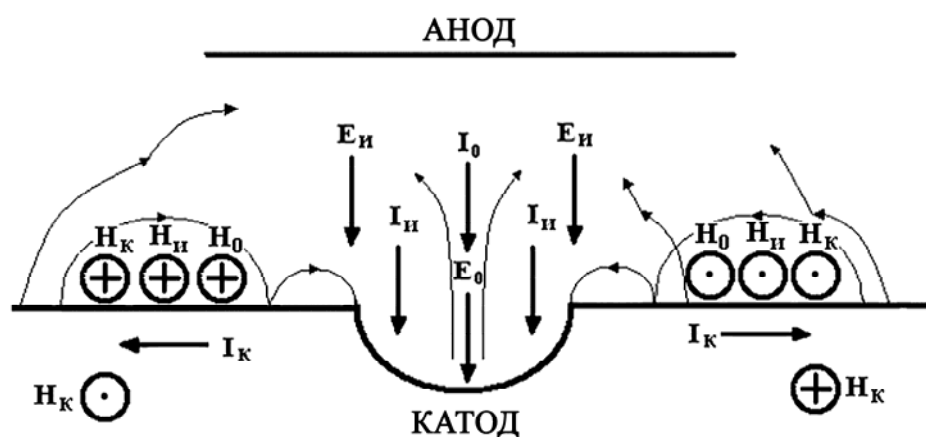


Рис. 2.9. Схема электрических и магнитных полей ячейки в фазе снижения в ней тока. E_0 , $E_{и}$ – основное и индуцированное электрические поля; I_0 , $I_{и}$ – основной и индуцированный токи ячейки; $I_{к}$ – ток, протекающий по катоду; H_0 , $H_{и}$, $H_{к}$ – магнитные поля, созданные этими токами [15]

Индуктированное электрическое поле $E_{\text{и}}$ вызывает в окрестностях ячейки автоэмиссию электронов с поверхности катода. Эти электроны попадают в область $(E \times H)$ -полей, движутся к центру ячейки по циклоидам, высота которых определяется по формуле $h = 2mc^2 E / eH^2$, и создают поверхностную плазму путём ионизации десорбирующихся газов (см. рис. 2.9). Удержанию электронов у катода также способствует магнитное поле $H_{\text{к}}$ тока $I_{\text{к}}$, протекающего в поверхностной зоне катода, совпадающее по направлению с полем тока ячейки H_0 и также возрастающее по направлению к ячейке. По мере приближения электронов к ячейке высота их циклоид уменьшается, а их концентрация увеличивается.

При этом из-за столкновений с частицами плазмы (молекулами, атомами, ионами газов или металлов) часть электронов теряет энергию и под действием основного электрического поля E_0 уходит к аноду (по аналогии с процессами в магнетронах), участвуя таким образом в создании тока I_0 через ячейку. С увеличением плотности прикатодной плазмы количество таких электронов увеличивается и разряд становится более устойчивым.

По периметру ячейки, где изменение магнитного поля максимально и максимально индуктированное электрическое поле $E_{\text{и}}$, последнее ускоряет электроны в сторону анода. При малых токах низковольтной дуги (10...20 А), когда dI/dt относительно невелико, энергия этих электронов составляет ~ 50 эВ [11]; при $dI/d \sim 10^{13}$ А/с их энергия превышает 1 кэВ [13]. В случае погасания катодного пятна, когда большинство ячеек гаснет за короткое время (~ 50 нс), суммарный поток ускоренных электронов хорошо заметен [11].

При низком вакууме и загрязнённой поверхности катода поверхностная плазма образуется даже при небольших электрических полях, т.е. на относительно больших расстояниях от ячейки. Присутствие плёнок окислов на поверхности металла снижает работу выхода электронов. При наличии окисной плёнки толщиной 10...30 Å происходит прямое туннелирование электронов из металла в вакуум, что облегчает образование плазмы. В таких случаях поверхностная плазма (ореол) может создаваться на расстояниях от ячейки до нескольких сотен микрон. При толщине плёнки 30...50 Å вероятность пробоя диэлектрического конденсатора (и создания ячейки) велика, так как туннельная эмиссия электронов ослаблена, а условия его зарядки хорошие. Наличие большого количества сорбированных газов, микроострий и тонких диэлектрических плёнок способствует возникновению новых ячеек в пределах относительно большого плазменного ореола, поэтому скорость перемещения существующих в таких условиях КП 1-го типа высока.

В высоком вакууме и при очищенной поверхности катода образование достаточно плотной поверхностной плазмы затруднено, поскольку сорбированных газов мало, а диэлектрические плёнки отсутствуют. Электроны, образовавшиеся в результате автоэмиссии, движутся к ячейке, и по мере приближения к ней их плотность возрастает. Одновременно растёт величина наведенного электрического поля, что ещё более увеличивает автоэмиссию электронов. Этим объясняется тот факт, что концентрация плазмы вне КП падает в пространстве как $1/R^2$, где R – расстояние от центра пятна [21].

В частности, при увеличении температуры катода количество сорбированных на его поверхности газов уменьшается, снижается плотность плазмы в пределах ореола; соответственно уменьшается расстояние, в пределах которого возникновение новых ячеек и скорость движения КП падает (см. рис. 2.5). Концентрация плазмы в непосредственной близости от ячейки составляет 10^{20} см^{-3} [17], и напряженность индуцированного электрического поля $3,5 \cdot 10^7 \text{ В/см}$ [4] достаточна для обеспечения взрывной эмиссии и образования новой ячейки на чистом металле у края предыдущей ячейки, что и происходит.

Эти процессы происходят в прикатодной области (10^{-3} см). Выше этой области согласно закону Ампера, токи отдельных ячеек взаимно притягиваются, что, вероятно, приводит к тому, что ячейки группируются в одно КП.

Располагающиеся по периметру КП ячейки взаимодействуют с поверхностью катода, и, как упоминалось выше, их электроны образуют вокруг КП поверхностную плазму-ореол, диаметр которого значительно превышает размеры КП и в пределах которого возникают новые ячейки [4, 5]. Условия возникновения новых ячеек внутри пятна значительно хуже, чем вне его, так как там отсутствуют сорбированные газы, а плотность паров недостаточна для образования плазмы, необходимой для пробоя. Поэтому КП 1 и 2-го типов непрерывно перемещаются в направлениях, где условия возникновения ячеек более благоприятны. В случаях, когда материал катода обладает высоким упругим давлением паров при высоких температурах (например, алюминий, цинк, серебро), давление паров в пятне становится достаточным для создания плазмы с плотностью, необходимой для возникновения новых ячеек в пределах КП. В таких случаях образуются малоподвижные КП 3-го типа с большим количеством капель в плазменных струях [6].

По периметру КП существует магнитное поле $H_{\text{я}}$ от наружных ячеек, которое по сути определяется материалом катода (т.е. пороговыми токами ячеек), и магнитное поле $H_{\text{к}}$, созданное токами, текущими у поверхности катода. С увеличением тока, проходящего через КП, количество ячеек в нём растёт, увеличивается его диаметр. Поле $H_{\text{я}}$ при этом не изменяется, а поле $H_{\text{к}}$ увеличивается

пропорционально току через КП. Можно предположить, что когда $H_k > H_y$, КП делится на отдельные фрагменты. На эту мысль наводит то, что токи, при которых делится КП, минимальны на тонкоплёночных катодах, когда практически весь ток разряда участвует в создании поля H_k , увеличиваются с увеличением толщины плёнки (когда снижается доля приповерхностных токов) и достигают нескольких десятков ампер на массивных катодах, когда доля приповерхностных токов минимальна. При этом следует помнить, что основной причиной деления пятен на тонкоплёночных катодах является испарение самой плёнки [1].

С увеличением тока через КП увеличивается поле H_k . При одном и том же внешнем тангенциальном поле суммарное поле растёт в направлении обратного движения (а в прямом направлении уменьшается), плотность плазмы со стороны обратного направления увеличивается, и поэтому увеличивается скорость КП (см. рис. 2.1).

Рассмотрим примеры движения КП, состоящего из одной ячейки.

На протяжённом катоде при подключении источника тока к одному из его концов весь ток разряда I_k течёт к месту подключения, его магнитное поле H_k в этом направлении не ослабевает, электроны удерживаются в прикатодной области на большом расстоянии от ячейки, создавая условия для возникновения новых ячеек (рис. 2.10). С противоположной стороны КП из-за отсутствия поля H_k плотность и распространение поверхностной плазмы меньше, и вероятность возникновения новых ячеек с этой стороны существенно ниже. Поэтому КП в вакууме всегда движется по катоду в сторону подключения тока к нему.

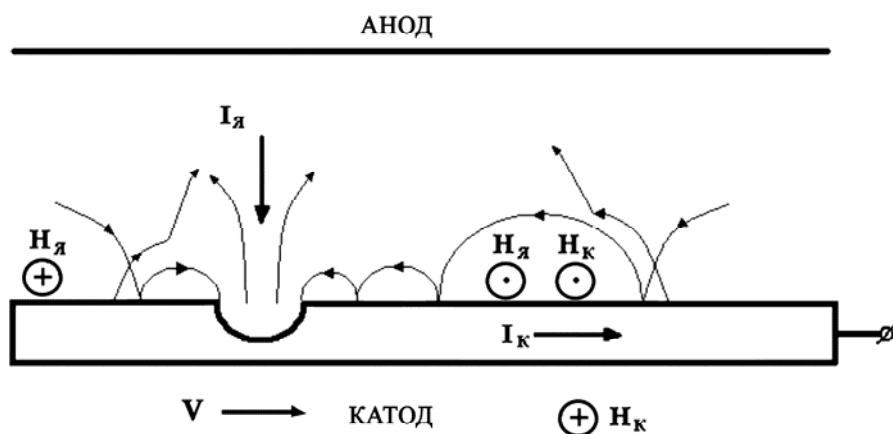


Рис. 2.10. Схема движения ячейки при снижении тока на длинном катоде [15]

При наличии внешнего тангенциального магнитного поля КП перемещается в сторону, противоположную предписываемой правилом Ампера [1, 2, 5], т.е. наблюдается так называемое обратное (retrograde) движение КП. На рис. 2.11 приведена схема электрических и магнитных полей ячейки при снижении тока в присутствии внешнего

тангенциального магнитного поля. Последнее складывается с H_y и H_k в «антиамперовом» направлении, и таким образом с этой стороны создается более плотная и протяжённая поверхностная плазма, т.е. проявляются лучшие условия для возникновения новых ячеек. С противоположной стороны КП внешнее поле направлено на встречу полям H_y и H_k , суммарное магнитное поле ослаблено, плотность плазмы ниже, и вероятность возникновения новых ячеек меньше. Поэтому КП движутся в сторону, где плотность плазмы больше, т.е. против направления, соответствующего правилу Ампера, и, видимо, этим можно объяснить принцип максимума магнитного поля, сформулированный И.Г. Кесаевым, согласно которому КП движется в сторону максимального магнитного поля [1].

Можно сказать, что направление движения КП связано с появлением дополнительного количества электронов, замагниченных и удерживаемых у поверхности катода внешним тангенциальным магнитным полем со стороны обратного движения, что увеличивает концентрацию электронов, достигающих ячейки. На расстояниях от ячейки, где магнитное поле $H_y + H_k < H_v$, дополнительная плазма образуется даже при очень малых внешних магнитных полях, и поэтому КП очень чувствительно реагирует на них.

Таким образом, с внешними магнитными полями наиболее активно взаимодействуют электроны, находящиеся примерно на таком расстоянии от ячейки, где собственные магнитные поля по порядку величины сравнимы с внешними, и на этих расстояниях от ячейки определяются характер и направление движения КП. Вероятно, с этим связано утверждение И.Г. Кесаева, что «величина эффективного радиуса взаимодействия катодного пятна с магнитным полем по какой-то причине оказалась превосходящей в несколько раз размеры самого пятна» [1].

С увеличением тангенциального магнитного поля плотность плазмы и величина ореола со стороны направления обратного движения увеличивается, растёт вероятность появления новых ячеек на большем расстоянии и соответственно увеличивается скорость движения КП. Однако из-за ограниченности величин $(E \times H)$ -полей она не превышает определённого уровня, достигая насыщения (см. рис. 2.2, 2.3). При этом поведение КП 1 и 2-го типов аналогично, что подтверждает их одинаковую физическую природу.

Если десорбированных электронами газов мало, то в окрестностях ячейки образуется плазма малой плотности. Когда поток электронов достигает места возможного выделения газов или паров, плотность плазмы возрастает до величины, достаточной для пробоя; возникает новая ячейка. Зигзагообразное движение КП [5], по-видимому, можно объяснить их перемещением вдоль границ зёрен на металлическом

поликристаллическом катоде, на которых больше всего сорбируется газов, а также возможна меньшая работа выхода электронов.

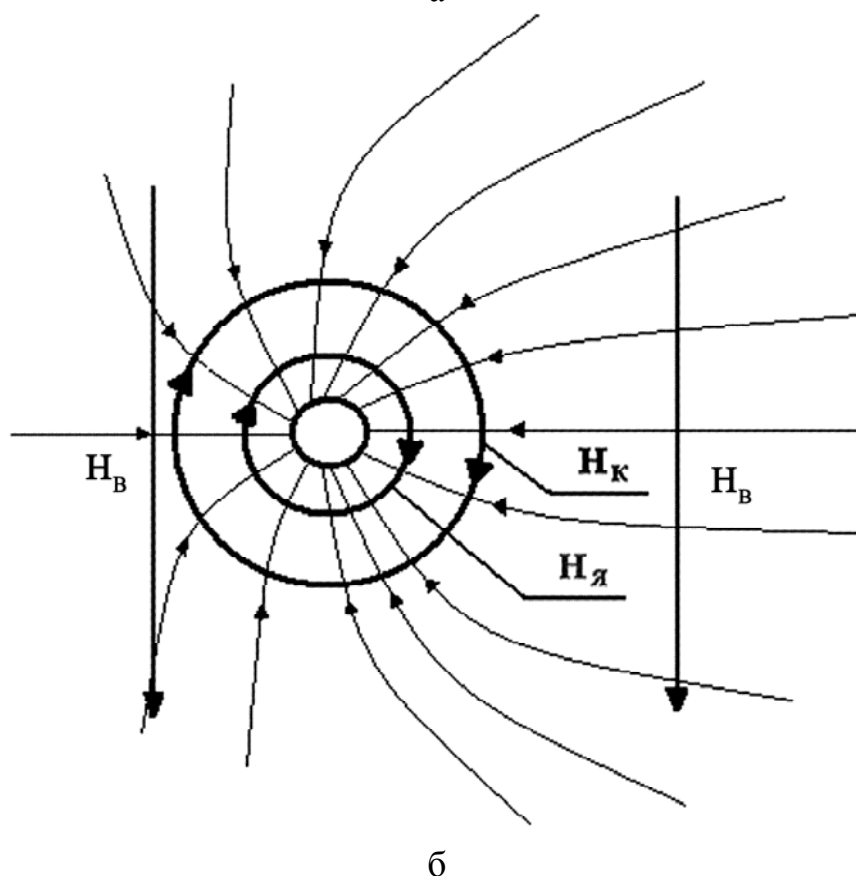
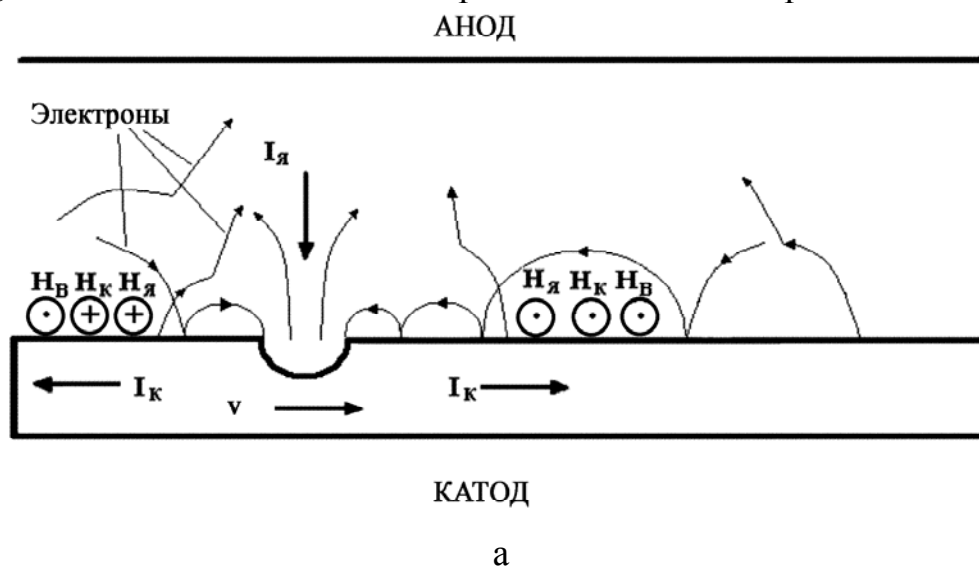


Рис. 2.11. Схема ячейки при снижении тока в присутствии внешнего тангенциального магнитного поля:
а – вид сбоку; б – вид сверху [15]

Магнитные поля величиной 1...2 Тл сравнимы с собственными полями у ячейки. При внешних магнитных полях, превышающих собственные, рассматриваемая модель не действует, и движение КП в таких случаях подчиняется закону Ампера (см. рис. 2.4) [9].

При увеличении плотности плазмы до значений, когда длина свободного пробега электронов становится сравнимой с размерами ячейки, рассматриваемая модель перестаёт работать, движение КП прекращается, а затем оно начинает двигаться в прямом направлении, т. е. согласно правилу Ампера. Например, в [22] показано, что при давлении аргона 150 мм рт. ст. на ртутном катоде при токе через ячейку 2 А наблюдается обратное движение КП, а при тех же условиях, но при токе 4,5 А - прямое при любых магнитных полях, что, по-видимому, связано с увеличением плотности прикатодной плазмы из-за увеличения тока. Переход от обратного движения КП к прямому при токе дуги 120 А происходит также при давлении аргона ~ 150 мм рт. ст. (рис. 2.12) [9]. Это может говорить о том, что в последнем случае ток через ячейку КП не превышает 2 А.

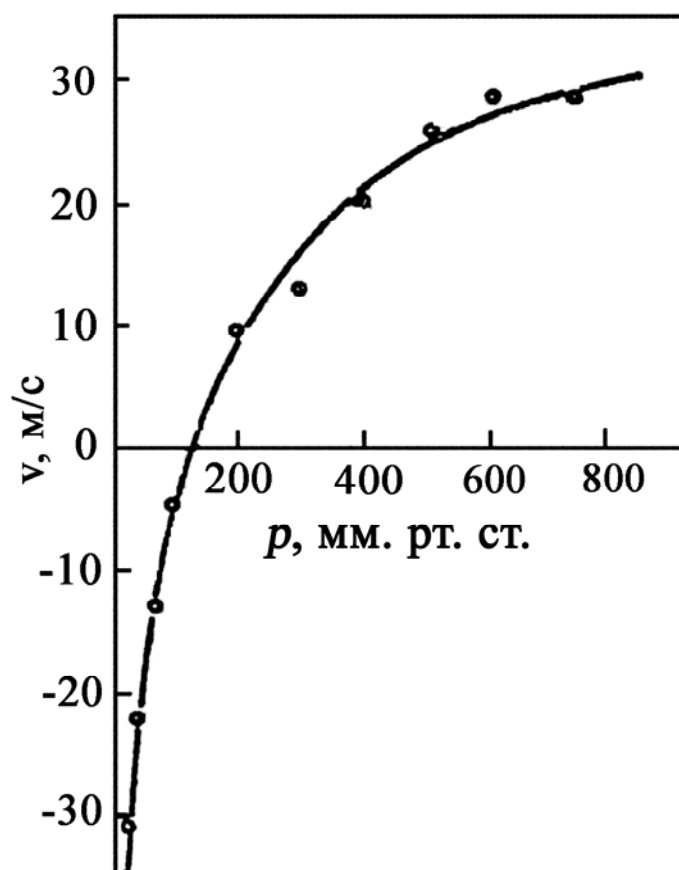


Рис. 2.12. Зависимость направления и скорости движения КП от давления аргона. $B = 0,15$ Тл, $I = 120$ А [9]

Если внешнее магнитное поле направлено к катоду под углом (рис. 2.13), то движение электронов от КП (ток I_1) направлено вдоль магнитных силовых линий, и его магнитное поле со стороны острого угла складывается с магнитными полями тока ячейки и катода, тем самым, удерживает электроны у поверхности катода, повышает

плотность поверхностной плазмы и, значит, увеличивает вероятность возникновения новых ячеек. С противоположной стороны ячейки магнитные поля H_1 и $H_я + H_к$ разнесены в пространстве и образующаяся плазма менее плотная. Поэтому КП, двигаясь в «антиамперовом» направлении под действием тангенциальной составляющей внешнего магнитного поля, смещается в сторону острого угла между магнитным полем и катодом, образуя так называемый угол Робсона.

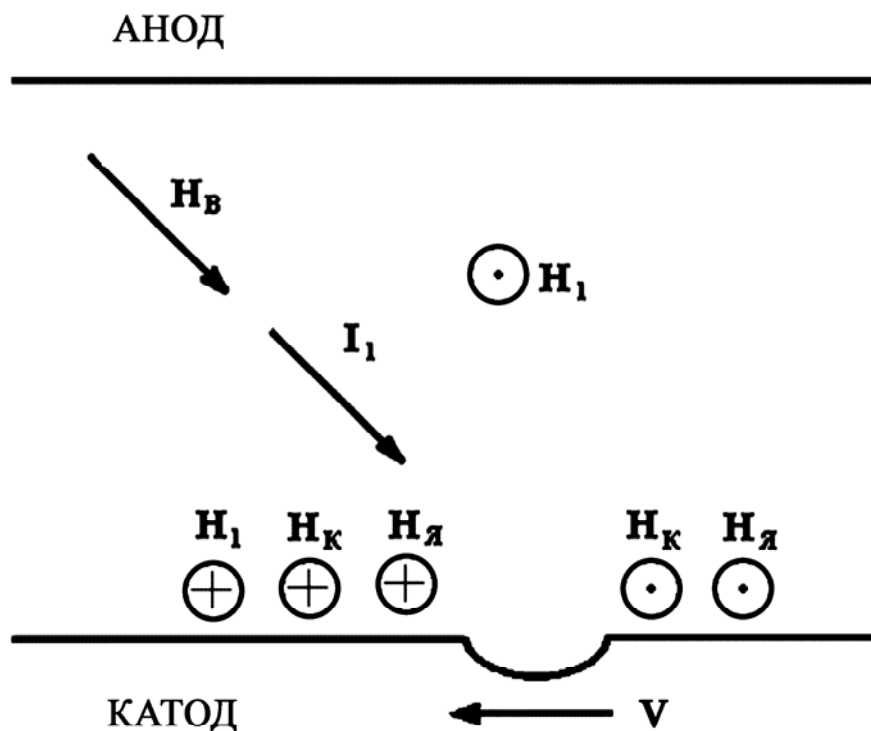


Рис. 2.13. Схема смещения ячейки в сторону острого угла при наклонном внешнем магнитном поле [15]

Таким образом, с помощью электро-магнитной модели КП с учётом упрощений качественно можно объяснить ряд его особенностей, в том числе: появление слабого свечения (ореола) вокруг КП, диаметр которого в несколько раз превышает диаметр самого КП; увеличенный радиус взаимодействия КП с магнитным полем по сравнению с размерами КП; существование КП 1 и 2-го типов, их деление. Эта модель объясняет обратное движение КП в тангенциальном магнитном поле и переход к прямому движению в сильных магнитных полях или при увеличении давления газа. Кроме того, можно обосновать увеличение скорости перемещения КП при увеличении тока через него, движение КП к месту подключения тока на катоде, его смещение в сторону острого угла между поверхностью катода и внешним магнитным полем, присутствие в плазменных потоках anomalно ускоренных ионов и электронов, а также появление рентгеновского излучения.

2.1.3. Эрозия катода и коэффициент эрозии

Плазменные струи, испускаемые катодным пятном, состоят из электронов, ионов, нейтральных атомов и капель материала катода. Количество унесенного материала пропорционально заряду, прошедшему через катодное пятно, и характеризуется параметром, который у разных авторов называется по-разному: коэффициент электропереноса, удельный унос массы, коэффициент эрозии (χ , мкг/Кл), англоязычный термин - rate of erosion. По мнению авторов, коэффициент эрозии – наиболее точный русскоязычный термин. Этот коэффициент зависит от свойств материала катода, его температуры, тока дуги, длительности разряда, давления и состава газа, внешнего магнитного поля и др.

Значения коэффициента эрозии для некоторых металлов приведены в табл. 2.4. Из неё видно, что данные разных авторов сильно отличаются, и этому есть объяснение. В [23, 24] результаты получены при длительности дуговых импульсов в несколько секунд, а в работе [25] они составляли 250 мкс. При длительном разряде температура катода в КП повышается, увеличивается количество расплавленного металла, снижается механическая прочность материала в окрестностях КП, что способствует увеличению коэффициента эрозии за счёт капель (осколков).

2.4. Коэффициенты эрозии χ , мкг/Кл

Материал катода	Коэффициент эрозии, χ , мкг/Кл		
	[23]	[24]	[25]
Zn	320	225	-
Al	120	-	28
Ag	140	150	35
Cu	130	115	-
Ni	100	47	-
Fe	-	73	47
Ti	-	52	30
Mo	-	47	36
W	-	62	55

При быстром повышении давления в ячейке (до нескольких десятков атмосфер) [26] и при давлении плазмы ~ 20 дин/А формируется волна сжатия, направленная внутрь катода со скоростью звука. В окрестностях КП создаются термомеханические напряжения, многократно превышающие предел прочности материала катода, что приводит к разлёту расплава и разупрочнённого металла и является одной из причин увеличения количества и размеров капельной фазы, а следовательно, и коэффициента эрозии. При коротких импульсах тока

объёмы расплава и размягчённого металла относительно невелики, и основной унос массы происходит в виде ионов.

Тугоплавкие металлы, обычно изначально более прочные, меньше теряют прочность при нагреве, и этим можно объяснить небольшую разницу в коэффициентах эрозии. Легкоплавкие материалы, часто менее прочные, быстрее теряют прочность при повышении температуры, имеют больший объём расплавленного металла в лунках. Поэтому коэффициенты эрозии у них больше, и при длительных разрядах их величины в несколько раз выше, чем при коротких. Таким образом, величины коэффициентов эрозии в значительной степени зависят от теплофизических и механических свойств испаряемых материалов.

Из вышесказанного видно, что коэффициент эрозии увеличивается с ростом температуры катода. Влияние температуры катода на коэффициент эрозии показано на рис. 2.14. Коэффициент эрозии для легкоплавкого алюминиевого сплава с увеличением температуры растёт значительно быстрее, чем для более тугоплавких меди и нержавеющей стали, а для тугоплавкого карбида титана в диапазоне температур 300...975 К он практически не увеличивается.

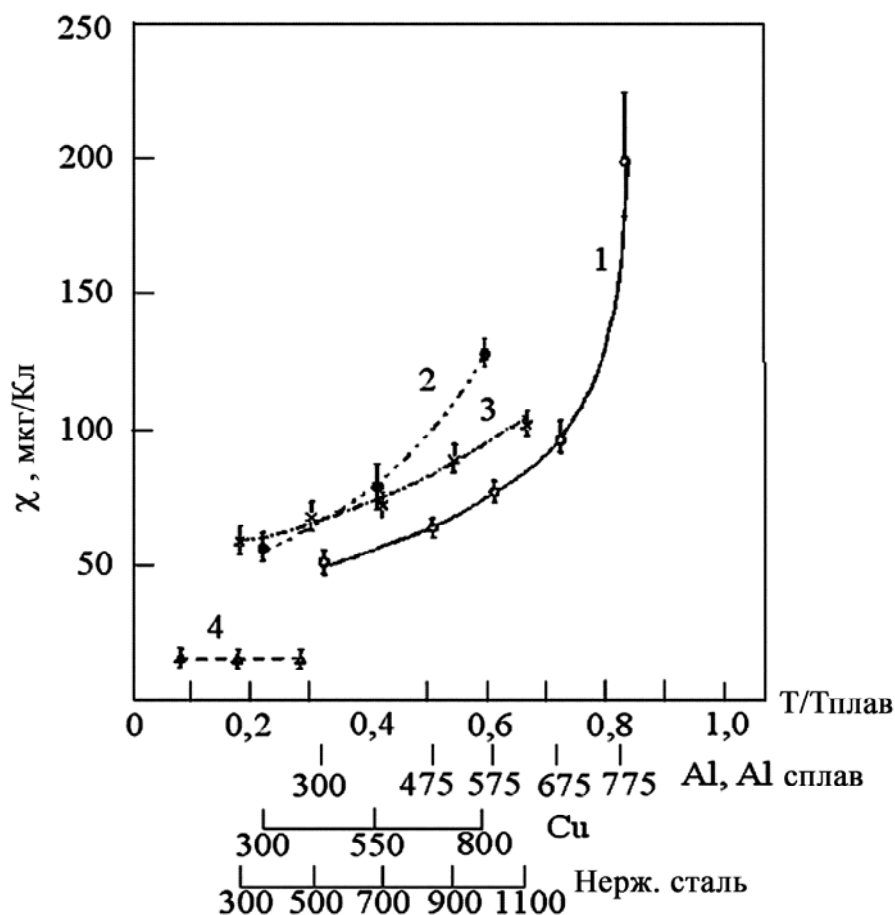


Рис. 2.14. Зависимость коэффициента эрозии от температуры катодов из алюминиевого сплава (1), меди (2), нержавеющей стали (3) и карбида титана (4) [27]

Такая же тенденция демонстрируется на рис. 2.15.

В частности, для титанового катода в высоком вакууме при температуре 800 К коэффициент эрозии составляет 76 мкг/Кл, т.е. вдвое больше, чем при 390 К [28].

Температура катода в катодном пятне растёт с увеличением тока через него, что приводит к увеличению коэффициента эрозии (рис. 2.16).

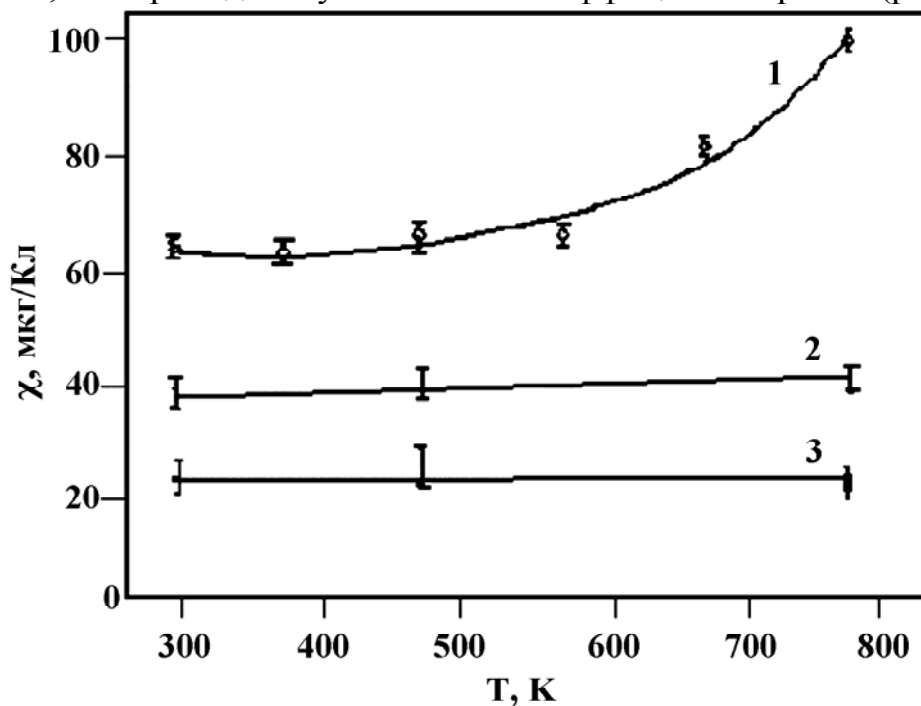


Рис. 2.15. Зависимость коэффициента эрозии от температуры катодов из нержавеющей стали (1), титана (2) и графита (3). Ток дуги 35 А, магнитное поле 0,25 Тл [8]

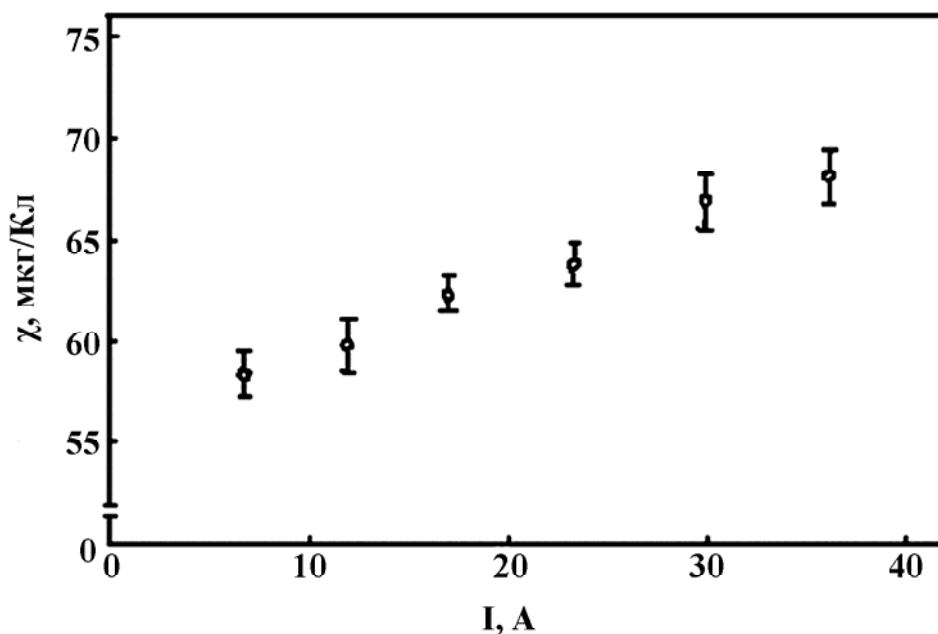


Рис. 2.16. Зависимость коэффициента эрозии катода из нержавеющей стали от тока дуги. Магнитное поле - 0,047 Тл [10]

Повышению температуры в зоне КП и, следовательно, росту коэффициента эрозии способствует также снижение скорости движения с ростом температуры катода (рис. 2.17).

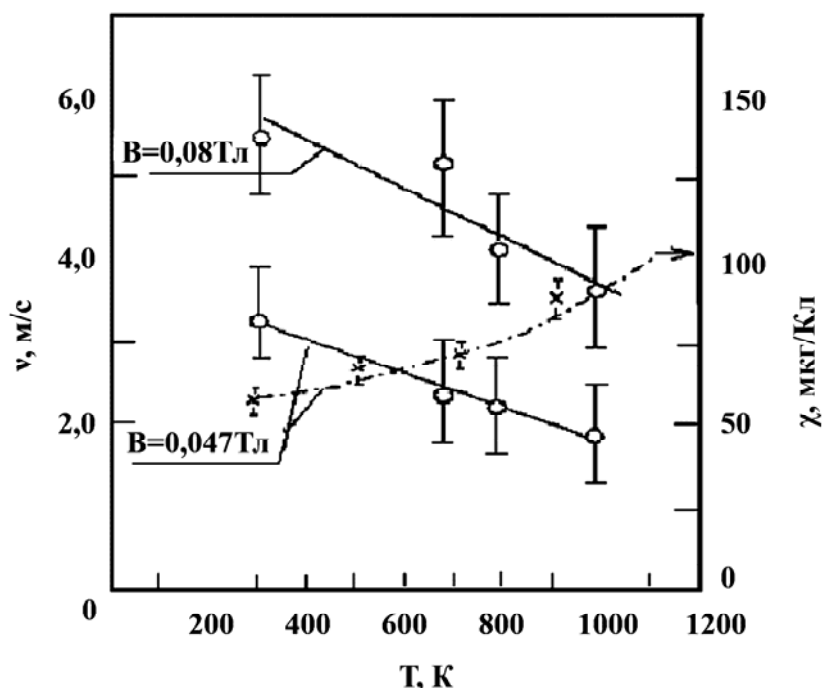


Рис. 2.17. Зависимость скорости КП и коэффициента эрозии от температуры катода из нержавеющей стали $B=0,08$ и $0,047$ Тл [10]

При повышении давления газа в разрядном промежутке в диапазоне давлений $10^{-3} \dots 10$ Па коэффициент эрозии уменьшается [28]. Причинами этого являются возникновение катодных пятен 1-го типа (наряду с КП 2-го типа) [7], у которых этот коэффициент на порядок ниже, что ускоряет возврат частиц на катод в результате столкновений с атомами и молекулами газа, а также образование на поверхности катода тугоплавких соединений газа с металлом. Первые два фактора оказывают существенное влияние в диапазоне давлений $1 \dots 10$ Па. Наибольшее снижение коэффициента эрозии происходит в случае химически активной пары газ–металл. Оно зависит от вида металла и газа, свойств образующегося соединения и существенно в диапазоне давлений $10^{-2} \dots 10$ Па. В частности, в системах Ti-N и Ti-C₂H₂ уменьшение коэффициента эрозии в диапазоне давлений $10^{-2} \dots 10$ Па вызвано образованием на поверхности катода соединений TiN и TiC, являющихся более тугоплавкими, чем титан (температура их плавления составляет соответственно 3323, 3530 и 1933 К). При этом существенно снижаются количество и размеры капель. Уменьшение коэффициента эрозии титанового катода с повышением давления азота происходит в

основном в результате снижения генерации капельной фазы; уменьшение эрозии в виде заряженных частиц менее существенно [28].

Необходимо отметить, что в случае химически активной пары газ-металл с повышением тока разряда коэффициент эрозии существенно уменьшается (рис. 2.18). Это можно объяснить активизацией процессов образования химических соединений на поверхности катода, обычно связанной с повышением его температуры, которым сопровождается увеличение тока разряда.

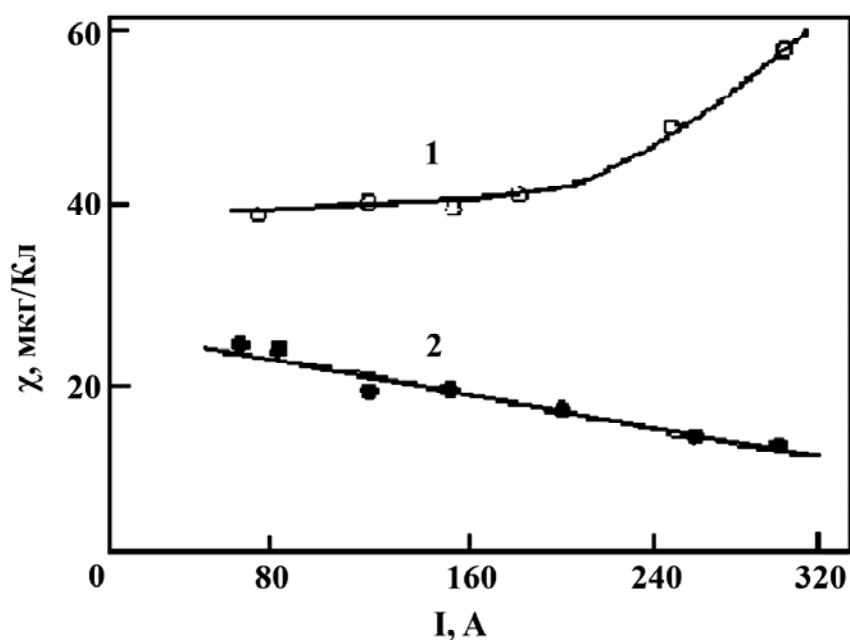


Рис. 2.18. Зависимости коэффициентов эрозии от тока дуги с титановым катодом: 1 – $p = 1 \cdot 10^{-3}$ Па; 2 – $p_N = 5$ Па [28]

Коэффициент эрозии зависит также от величины внешнего магнитного поля. Как упоминалось выше, с увеличением тангенциального магнитного поля скорость движения КП как 1, так и 2-типа возрастает, достигая определённого уровня насыщения (см. рис. 2.2). Одновременно с увеличением магнитного поля снижается коэффициент эрозии. Темп его снижения замедляется в высоких магнитных полях, достигая уровня около 80 % от значений коэффициента эрозии при отсутствии магнитного поля [8]. Снижение коэффициента эрозии происходит вследствие сокращения капельной фазы, вызванного тем, что количество расплавленного материала катода в пятне уменьшается с увеличением его скорости движения.

2.1.4. Ионы и макрочастицы

Ионы. Плазменные струи, испускаемые КП, содержат ионы с различной кратностью заряда. Доля ионного компонента тока дугового разряда зависит от условий его существования и материала катода и может составлять 6 ... 19 % от общего тока (обычно – 10 %).

Зарядовый состав ионов некоторых металлов в отсутствие внешнего магнитного поля приведен в табл. 2.5. Необходимо отметить, что у разных авторов эти данные отличаются - это вызвано различными условиями исследований.

2.5. Распределение ионов по зарядам, значения среднего заряда и кинетической энергии для различных металлов

Металл	Относит. колич. ионов с различной кратностью заряда					Средний заряд ионов Z	Средняя энергия ионов E , эВ
	1^+	2^+	3^+	4^+	5^+		
Al	38	51	11	-	-	1,7	106
Cu	28	53	18	-	-	1,9	54
Fe	28	58	6	-	-	1,8	40
Ti	11	76	12	1	-	2,0	122
Cr	14	70	15	1	-	2,0	101
Mo	7	30	40	20	3	2,8	151
W	1	17	35	35	12	3,4	106
Ta	1	17	39	39	4	3,3	121

Из данных этой таблицы видно, что в плазме вакуумной дуги присутствуют ионы с зарядами от 1^+ до 5^+ , распределение ионов по кратности заряда зависит от вида металла. Средний заряд увеличивается с увеличением температуры кипения металла, а кинетические энергии составляют десятки электрон-вольт.

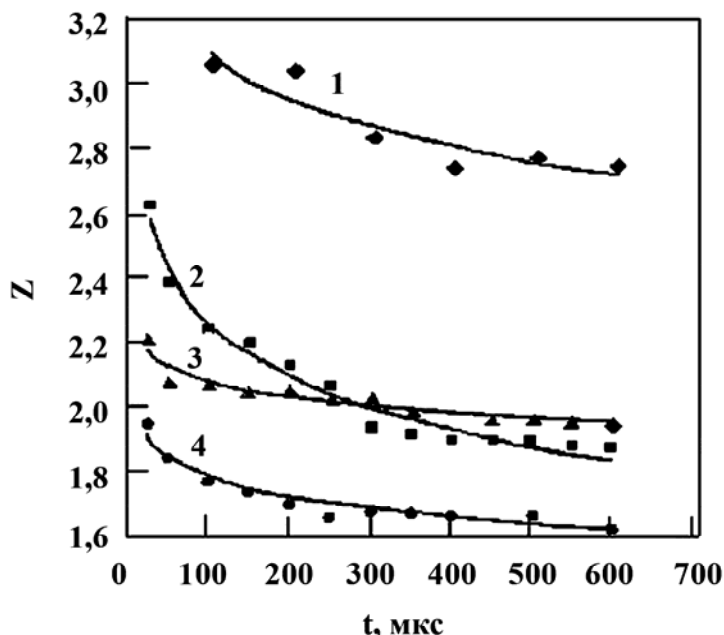


Рис. 2.19. Зависимость среднего заряда ионов от длительности импульса тока для Mo (1), Cu (2), Ti (3) и Al (4) [2].

С увеличением длительности импульса тока средний заряд ионов уменьшается (рис. 2.19) [2], что вызвано ростом температуры катода, а

рост температуры приводит к увеличению коэффициента эрозии катода, т.е. к увеличению плотности прикатодной плазмы, что усиливает роль процессов перезарядки и рекомбинации ионов.

Аналогичные изменения среднего заряда ионов происходят при длительном существовании дугового разряда и изменении температуры катода. С увеличением температуры катода (и связанного с ней коэффициента эрозии) снижается средняя энергия ионов, уменьшается содержание многозарядных ионов и возрастает доля однозарядных [20].

Макрочастицы. Плазменные струи содержат макрочастицы материала катода в виде жидких быстро затвердевающих капель, а также в виде капель и осколков (например, при испарении вольфрама, графита или кремния). Они увеличивают коэффициент эрозии, являются источниками нейтральных атомов в межэлектродном пространстве, нарушают однородность покрытий и увеличивают их шероховатость. Размеры и количество макрочастиц зависят от теплофизических и механических свойств материала катода и его температуры, вида тока разряда (непрерывный или импульсный), скорости перемещения КП, типа и давления газа, количества газов, растворённых в катоде, и др. Причём, все эти факторы часто взаимосвязаны.

Размеры макрочастиц составляют 0,1...100 мкм, в основном они имеют размеры 0,1...10 мкм [20]. Распределение их по размерам в плазменном потоке имеет экспоненциальный характер: количество частиц уменьшается по мере увеличения их размеров. Они вылетают из КП преимущественно под углом 10...20° к плоскости катода со скоростями от нескольких метров в секунду до нескольких сотен метров в секунду; при этом более крупные частицы перемещаются под меньшими углами. При импульсном токе дуги количество и размеры макрочастиц снижаются, но эти величины сильно зависят от длительности импульса, т.е. фактически от температуры в зоне КП.

Температура катода оказывает большое влияние на генерацию макрочастиц. С повышением температуры катода скорость КП снижается (см. рис. 2.5, 2.17), что, в свою очередь, способствует увеличению температуры в области КП и, соответственно, интенсивности генерации макрочастиц.

При непрерывном токе разряда масса макрочастиц, вылетающих из катода, главным образом связана с механической прочностью материала катода, его разупрочнением при нагреве и теплопроводностью. Например, низкие механическая прочность и температура плавления алюминия, несмотря на его высокую теплопроводность, приводят к интенсивной генерации макрочастиц, в то время как для молибдена, у которого теплопроводность ниже, но температура плавления и механическая прочность больше, картина прямо противоположная. Температуры плавления циркония и хрома

практически равны (2128 и 2176 К соответственно), а коэффициенты теплопроводности различаются (29,5 и 88,6 Вт/(м·К)). При непрерывном токе разряда в одинаковых условиях количество и размеры макрочастиц у циркония почти на порядок больше, чем у хрома. Даже при интенсивном охлаждении катода из циркония температура испаряемой поверхности возрастает с увеличением тока из-за его низкой теплопроводности, что приводит к усилению генерации макрочастиц. Аналогичная картина наблюдается для титана ($T_{пл} = 1941$ К, $\lambda = 21,9$ Вт/(м·К)).

При увеличении давления газа количество и размеры макрочастиц уменьшаются, особенно существенно при наличии в вакуумной камере активных газов, образующих с материалом катода тугоплавкие соединения (например, в системе Ti-N). При этом необходимо отметить, что количество и размеры макрочастиц также уменьшаются с повышением давления аргона, но в меньшей степени, чем при напуске активных газов.

Масса материала, уносимого макрочастицами, значительно уменьшается с увеличением скорости перемещения КП, что наиболее вероятно связано с температурой катода в зоне КП. Скорость движения КП зависит от величины тангенциального магнитного поля и достигает максимальных значений при величинах полей 0,5...0,7 Тл (см. рис. 2.2), что достаточно для уменьшения массы макрочастиц в несколько раз по сравнению со случаем без внешнего магнитного поля.

Они также частично испаряются в межэлектродном пространстве в диапазоне давлений 1...10 Па, являясь дополнительными источниками ионов испаряемого материала [29]. В некоторых вакуумно-дуговых испарителях макрочастицы полностью или частично могут испаряться из-за фокусирования плазменного потока сильным магнитным полем.

Количество и размеры макрочастиц также зависят от метода изготовления катода. Их минимальное количество образуется при использовании катода, изготовленного методом переплава в вакууме. В этом случае материал катода содержит минимальное количество растворённых газов и имеет равномерную структуру. При использовании катодов, изготовленных методами порошковой металлургии, катодные пятна перемещаются преимущественно по границам частиц порошка, особенно, если на поверхностях этих частиц остались окислы. При этом нередко частицы порошка выбрасываются почти целиком. Даже если материал катода имеет плотность, приближающуюся к теоретической, объем капельной фазы в плазменной струе существенно больше, чем в случае применения плавных катодов. Однако катоды, полученные методами порошковой металлургии, могут иметь равномерный и точный химический состав при более низкой стоимости катодов, что является их достоинством.

2.2. Процессы в межэлектродном пространстве

2.2.1. Общая часть

Вакуумно-дуговые технологии модифицирования поверхностей связаны преимущественно с синтезированием покрытий, состоящих из соединений испаряемых металлов с газами [30]. Характер протекания плазмохимических реакций на подложке, свойства, химический состав и структура осаждаемых покрытий в значительной степени определяются процессами, происходящими в плазменном объёме (межэлектродном пространстве вакуумной дуги). Взаимодействие ионов с поверхностью активизирует процесс образования покрытия: в приповерхностном слое возникают радиационные дефекты и усиливается поверхностная миграция адсорбированных частиц, а также появляются локальные области возбуждения, которые могут стать центрами зародышеобразования. При наличии в плазме возбуждённых молекул либо атомов реакционного газа на поверхности происходит процесс так называемой активированной сорбции, приводящей к значительному (по сравнению с обычной сорбцией) увеличению сорбированного газа. Поэтому для осаждения покрытий с оптимальными эксплуатационными характеристиками необходимо учитывать, помимо прочих параметров процесса, такие характеристики вакуумно-дуговой плазмы, как концентрацию заряженных частиц, их кинетическую энергию, распределение молекул газа по внутренним степеням свободы и т.п.

Подробное исследование свойств плазмы в межэлектродном пространстве проведено в работе [31], где в качестве плазмообразующих объектов исследования выбраны титан и реакционный газ - азот. Это связано с тем, что в вакуумно-дуговых технологиях широкое распространение получили нитриды титана - благодаря сочетанию высоких эксплуатационных характеристик (износостойкости, сопротивлению коррозии, биологической индифферентности, декоративным свойствам) с относительно невысокой стоимостью и приемлемой экологичностью. Исследования характеристик плазмы проводили с использованием вакуумно-дугового источника [32], в котором слабое ($1...4$ мТл) магнитное поле создаётся только в области катода, поэтому его влиянием на плазменный объём можно пренебречь. Для измерения параметров плазмы на различных расстояниях от катода использована конструкция испарителя, позволяющая его передвижение относительно оптической оси наблюдения в пределах $d = 20...290$ мм. Исследования выполнены в широком интервале давлений азота ($10^{-3}...10$ Па).

2.2.2. Условия эксперимента

Исследования проводились на серийной вакуумно-дуговой установке “Булат–3Т”, приспособленной для проведения экспериментов и снабжённой диагностическими окнами. Схема установки показана на рис. 2.20.

Откачку камеры производили диффузионным паромасляным насосом с азотной ловушкой. Предельный вакуум в камере составлял $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ Па. Металлическую плазму создавали с помощью электродугового испарителя с автостабилизацией катодного пятна, основным анодом которого были стенки вакуумной камеры [32].

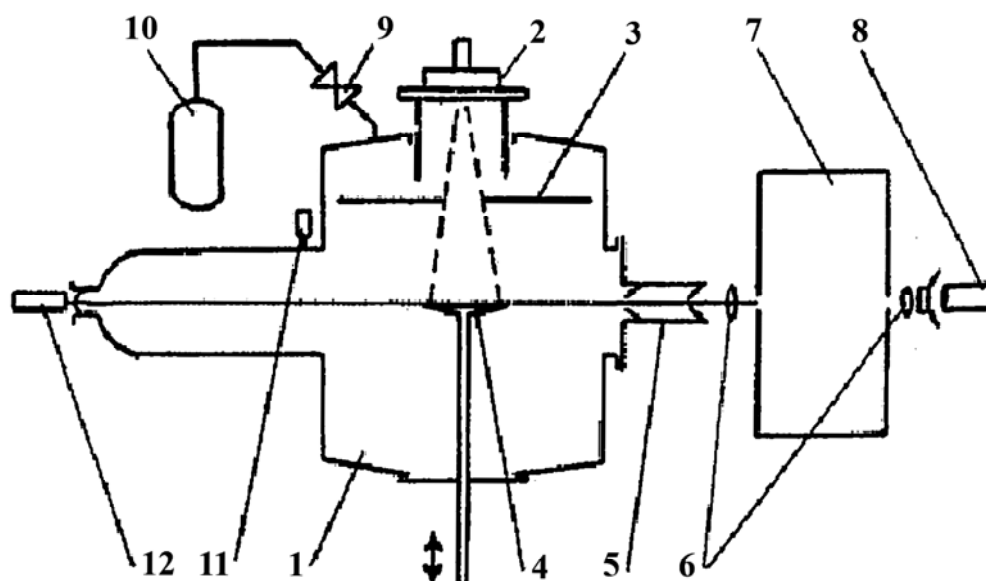


Рис. 2.20. Схема экспериментальной установки:

- 1 – вакуумная камера; 2 – вакуумно-дуговой источник; 3 – экран;
4 – подложка; 5 – коллиматор; 6 – линзы; 7 – спектральный прибор;
8 – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) в криостате;
9 – натекатель газа; 10 – баллон с азотом; 11 – манометрическая
лампа; 12 – юстировочный лазер [31]

В качестве катодного материала использовали титан марки ВТ-1-0 (0,005 Zr; 0,05 Fe; 0,01 Ni; 0,02 Cr; Mg, Mn, Bi < 0,002); некоторые эксперименты выполнены с молибденовым катодом марки МЧВП (молибден чистый вакуумной плавки). Для измерения параметров плазмы на различных расстояниях от катода применяли специальную конструкцию испарителя, которая позволяла передвигать его относительно камеры без нарушения вакуума в ней.

Изучение параметров плазмы титановой дуги осуществляли с помощью спектроскопической методики. Свет из камеры выводили под прямым углом к оси ускорителя через коллиматор и фокусировали на

щель монохроматора МДР-2 или спектрометра ДФС-12. Детектирование свечения осуществляли с помощью охлаждаемых до азотной температуры фотоумножителей типа ФЭУ-79. Регистрацию сигналов фотоумножителя проводили в режиме счёта однократных импульсов или записи сигнала на самописце.

В экспериментах по исследованию параметров плазмы вблизи подложки использовали пластину, которая с помощью микрометрического винта могла приближаться к оси наблюдения или удаляться от неё. Юстировку положения подложки относительно оптического прибора проводили с помощью лазера.

В табл. 2.6 приведены длины волн линий и полос, использованных при спектроскопических измерениях.

2.6. Перечень длин волн и полос, использованных при измерениях

Излучаемая линия, полоса	Длина волны λ , нм
Ti III	421,5; 256,3
Ti II	430,8; 368,5
Ti I	430,6; 365,3
$1^+ - N_2^*$	607,0 (6,2); 601,4 (7,3); 595,9 (8,4)
$2^+ - N_2^*$	380,5 (0,2); 375,5 (1,3); 371,0(2,4)
$1^- - N_2^+$	427,8 (0,1); 423,6 (1,2); 419,9 (2,3); 416,7 (3,4)
$1^- - N_2^+$	391,4 (0,0); 388,4 (1,1); 385,8(2,2); 383,5 (3,3)

Зависимость концентрации и температуры электронов от давления азота определялась по двум методикам - зондовой и спектроскопической (в последнем случае - только в диапазоне давлений $10^{-2} \dots 1,3$ Па). Обе методики дали одинаковый относительный ход кривых, однако абсолютные значения разнятся; данные зондовых измерений оказались заниженными в 2 раза. Такое расхождение результатов объясняется возможной систематической погрешностью зондовых измерений, связанной с отражением части ионного потока от поверхности зонда. Поэтому результаты зондовых измерений были приведены в относительных единицах. Привязка к абсолютным данным, полученным согласно спектроскопической методике, проведена при $p < 1,3$ Па. На рис. 2.21 показаны зависимости концентрации n_e и температуры T_e электронов от давления азота p по результатам двух методик.

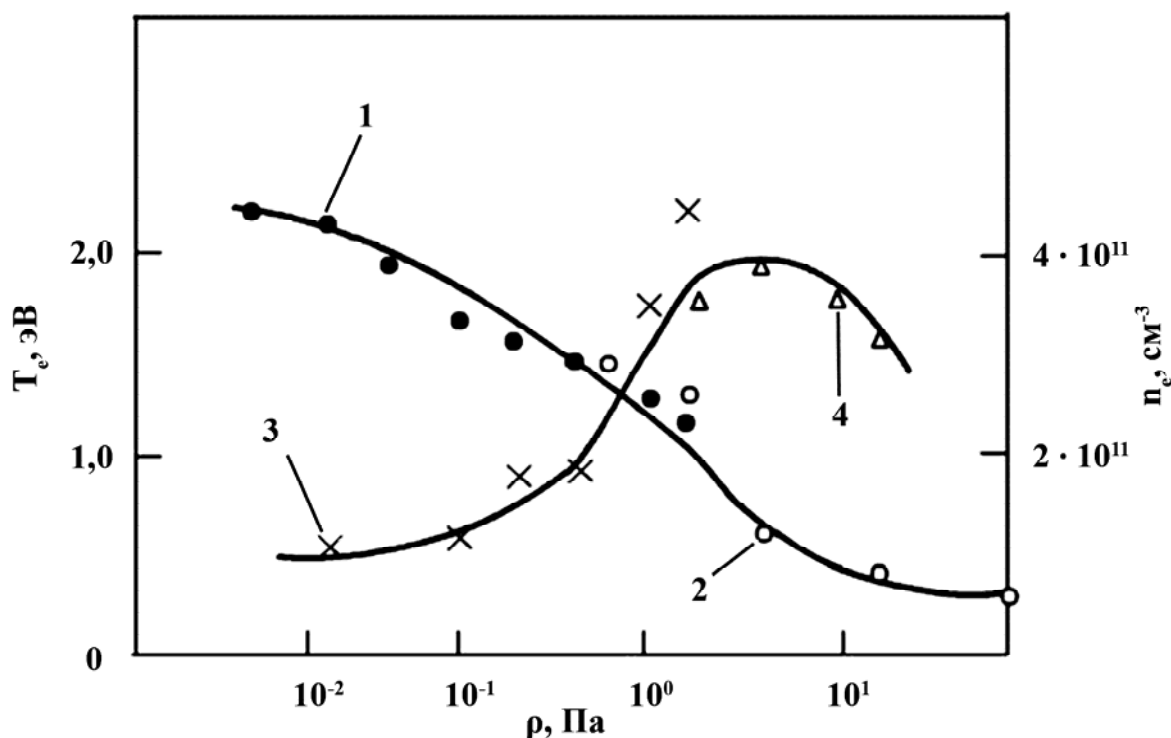


Рис. 2.21. Зависимости n_e и T_e от давления азота:
 1, 2 - температура электронов; 3, 4 – концентрация электронов
 (1, 3 – данные спектроскопических измерений; 2, 4 – зондовых) [31]

Как следует из рисунка, повышение давления азота сопровождается снижением T_e и увеличением n_e . Снижение электронной температуры связано, вероятно, с неупругими соударениями электронов с молекулами азота.

2.2.3. Состояние рабочего газа азота

Измерения относительных заселённостей колебательных уровней основного состояния молекулы азота показали, что функция распределения молекул по колебательным уровням не является равновесной и соответствует значительному возбуждению первого и второго колебательных уровней 1 и 2. Следует заметить, что равновесная функция распределения при измеренной температуре газа 300...800 К соответствует преимущественному заселению только нулевого колебательного уровня. Измеренные заселённости колебательных уровней не зависели от давления азота в диапазоне давлений $2,7 \cdot 10^{-3} \dots 1$ Па. Отношение заселённостей и колебательного уровня 1 к заселённости колебательного уровня 2 близко к единице (табл. 2.7), что приближается к значению 0,85 - отношению констант скоростей заселения этих уровней, рассчитанных по известным сечениям возбуждения. Применяя уравнение баланса для расчёта заселённостей возбуждённых колебательных уровней и используя измеренные значения относительных заселённостей уровней 1 и 0,

авторы оценивали время релаксации колебательно-возбуждённых молекул. Полученные значения $3 \cdot 10^{-3} \dots 8 \cdot 10^{-4}$ с близки к времени пролёта молекулы до стенки вакуумной камеры, т.е. дезактивация колебательно-возбуждённых молекул происходит в основном на стенках камеры.

Температура азота была оценена путём измерения распределений интенсивностей во вращательной структуре полосы 2^+ -системы молекулы N_2 с $\lambda = 380,5$ нм. В табл. 2.8 приведены полученные значения. Как следует из этих данных, повышение давления азота сопровождается его нагревом, связанным с упругой передачей энергии от ионного потока к молекулам азота.

2.7. Распределения по колебательным уровням молекул азота при $p = 6,6 \cdot 10^{-1} \dots 1$ Па и молекулярных ионов при $p = 6,6 \cdot 10^{-2}$ Па

Колебательный уровень	Относительная заселенность состояний	
	$X^2 \Sigma_g^+ N_2^+$	$X^2 \Sigma_g^+ N_2^+$
0	1	1
1	0,63	0,61
2	0,62	0,33

Исследования распределений молекулярных ионов N_2^+ по уровням вращательной энергии показали, что эти распределения соответствуют эффективной вращательной температуре 1320 К, существенно превышающей температуру газа (рис. 2.22).

2.8. Зависимость температуры газа (азота) от давления

Давление, Па	Температура газа T_g , К	
	Вращательная структура	
	неразрешенная	разрешенная
$6,6 \cdot 10^{-2}$	300	—
0,66	600	—
2,7	830	870

Такой тип вращательных распределений характерен для возбуждения молекулярных полос в процессах столкновения с тяжёлыми частицами. При энергиях ионов в десятки электрон-вольт, характерных для плазменного потока вакуумно-дугового источника, наиболее эффективным процессом образования ионизованных частиц является перезарядка.

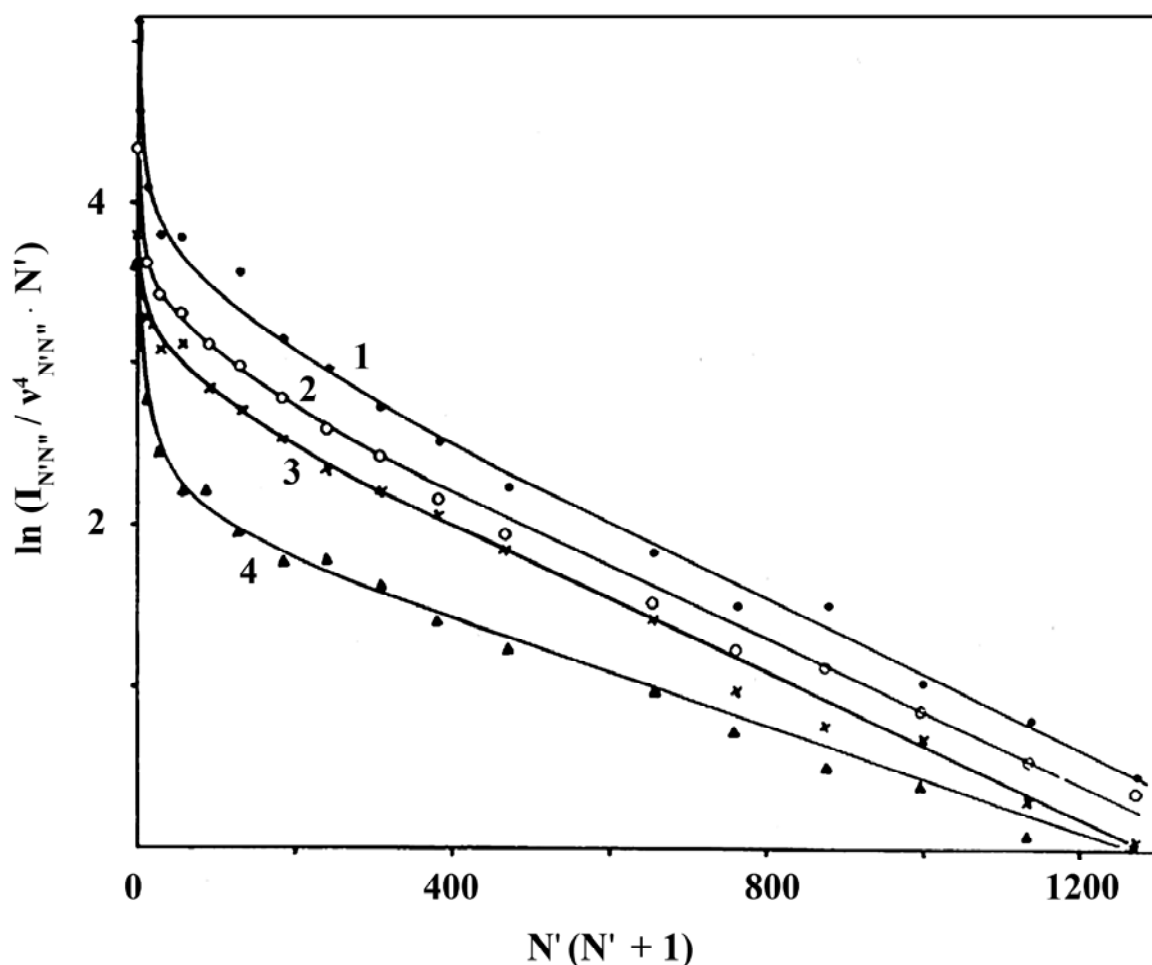
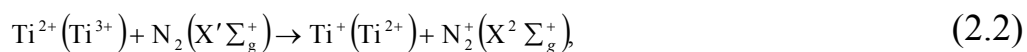
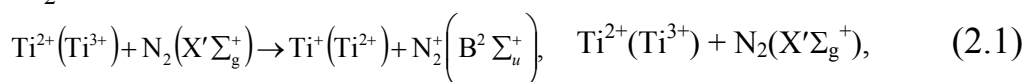


Рис. 2.22. Распределения по вращательным уровням молекулярных ионов N_2^+ , полученные для титановой плазмы при давлении азота: $2,7 \cdot 10^{-3}$ Па (1); $3 \cdot 10^{-2}$ Па (2); $0,8$ Па (3); – то же для молибденовой плазмы при $p = 0,66$ Па (4).

Расчётные распределения 1 - 3 для $T_{\text{вращ}} = 1320$ К, 4 – $T_{\text{вращ}} = 1810$ К. В расчётах учитывалось наложение р-ветви в области малых N'' [31]

Возможны два канала образования возбуждённых молекулярных ионов N_2^+ :



Относительную роль этих процессов можно прояснить после исследования зависимости интенсивности изучаемых полос 1^+ -системы от концентрации электронов. Для процесса (2.2) и (2.3) такая зависимость является квадратичной в отличие от (2.1), где интенсивность полос 1^+ -системы линейно зависит от концентрации электронов. В ранее проведенном эксперименте наблюдали квадратичный тип зависимости

интенсивности полосы с длиной волны $\lambda = 427,8$ нм от давления газа, и поэтому последовательности процессов (2.2) и 2.3) отдано предпочтение в качестве основного механизма возбуждения изучаемых молекулярных полос. Относительную роль ионов Ti^{2+} либо Ti^{3+} в процессе ионизации молекул азота оценили на основании расчётов по эмпирической формуле для сечения перезарядки многозарядных ионов и данных об относительном количестве этих ионов в плазменном потоке. Оказалось, что количество ионов N_2^+ , образованных в процессе перезарядки ионов Ti^{2+} , больше в 6 раз, чем при перезарядке ионов Ti^{3+} . После идентификации процесса образования и возбуждения молекулярных ионов можно определить их концентрацию в плазменном потоке.

Такие расчёты были проведены для диапазона давлений азота $1,3 \cdot 10^{-3} \dots 1,3$ Па на основании измеренной зависимости от давления интенсивности полосы 1⁻ системы с $\lambda = 427,8$ нм и известных сечений возбуждения этой полосы. Зависимость концентрации ионов N_2^+ от давления азота приведена на рис. 2.23.

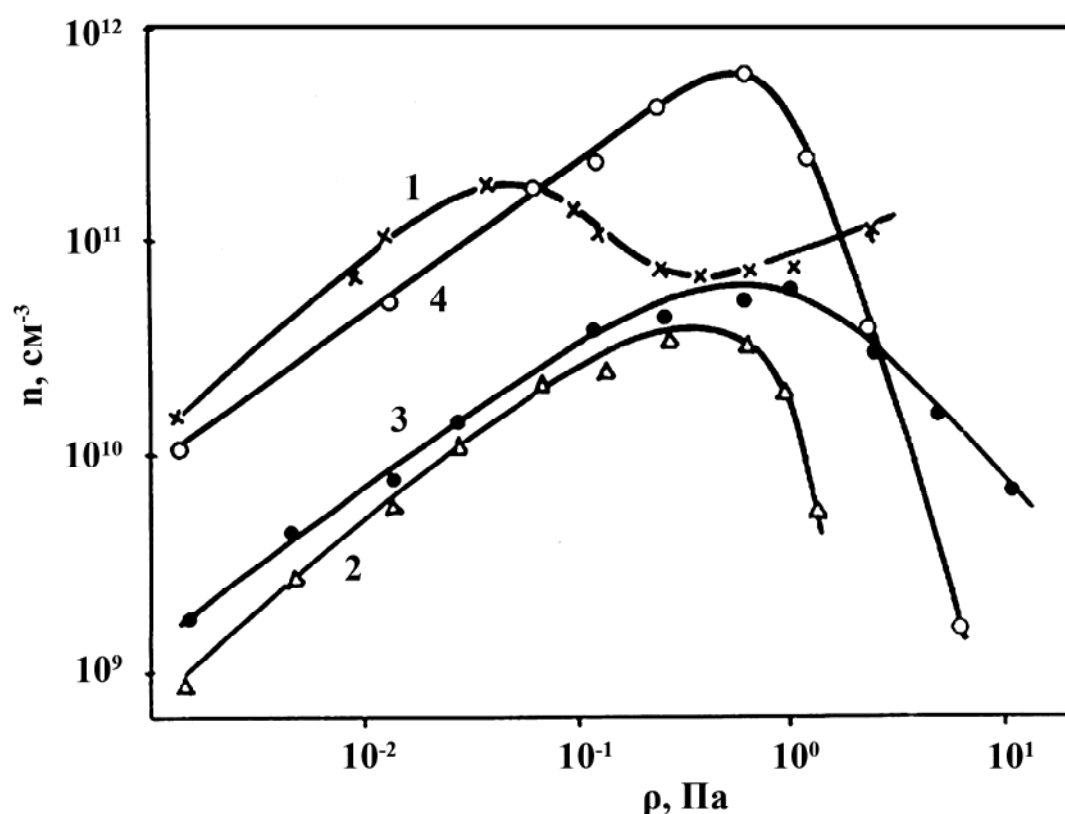


Рис. 2.23. Зависимости от давления азота концентраций:
 1 — ионов N_2^+ ; 2 — атомов азота; 3 — молекул азота в состоянии $B^3\Pi_g$; 4 — молекул азота в состоянии $A^3\Sigma_u^+$ [31]

Здесь же показаны концентрация атомов азота и концентрация возбуждённых в состояние B^3P_g молекул в зависимости от давления, полученные путем измерения интенсивности полосы 1^+ -системы с $\lambda = 606,9$ нм и известных констант скоростей возбуждения этой полосы и состояния B^3P_g . Молекулы в возбуждённых состояниях с малыми временами жизни $\tau(B^3P_g) = (6,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ с в плазме не накапливаются и, следовательно, не играют существенной роли в процессах хемосорбции азота. Однако наличие молекул N_2 в метастабильном $A^3\Sigma_u^+$ -состоянии, время жизни которого по отношению к радиационному распаду велико (1...2 с), может сказаться на эффективности процессов хемосорбции. Это связано с тем, что сечений диссоциации состояния $A^3\Sigma_u^+$ намного больше, чем сечений диссоциации основного состояния молекулы азота. Измеренная зависимость концентрации возбуждённых в B^3P_g -состояние молекул полезна с точки зрения предсказания и расчёта вида этой зависимости для метастабильных молекул. Заселение состояния $A^3\Sigma_u^+$ происходит как при прямом электронном ударе, так и путём каскадных переходов из вышележащего B^3P_g -состояния. Деактивация метастабильного состояния возможна из-за тушащих столкновений с электроном либо путём потери энергии возбуждения при столкновении со стенками вакуумной камеры. Рассчитанные зависимости от давления концентрации молекул в состоянии $A^3\Sigma_u^+$ также приведены на рис. 2.23. При расчётах использовались константы скоростей возбуждения этого состояния, вычисленные на основании известных сечений.

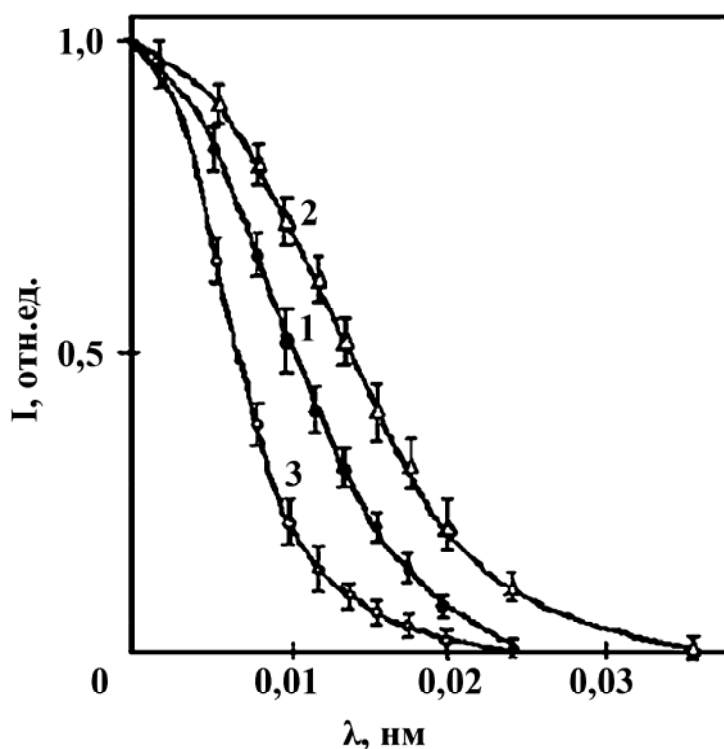


Рис. 2.24. Распределения интенсивностей в контуре вращательной линии $N' = 21$ I^- -системы с $\lambda = 391,4$ нм, измеренные при $p = 0,66$ Па:
1 – с титановым катодом;
2 – с молибденовым катодом; 3 – аппаратная функция

Распределения ионов N_2^+ по кинетическим энергиям определены на основании измерения распределений интенсивностей в контуре

отдельной хорошо разрешённой вращательной линии полосы $\lambda = 391,4$ нм с вращательным квантовым числом $N' = 21$. На рис. 2.24 приведены измеренные контуры этой линии и аппаратный контур.

Рис. 2.25 демонстрирует полученные энергетические распределения ионов N_2^+ , которые, как видно, обладают значительной кинетической энергией.

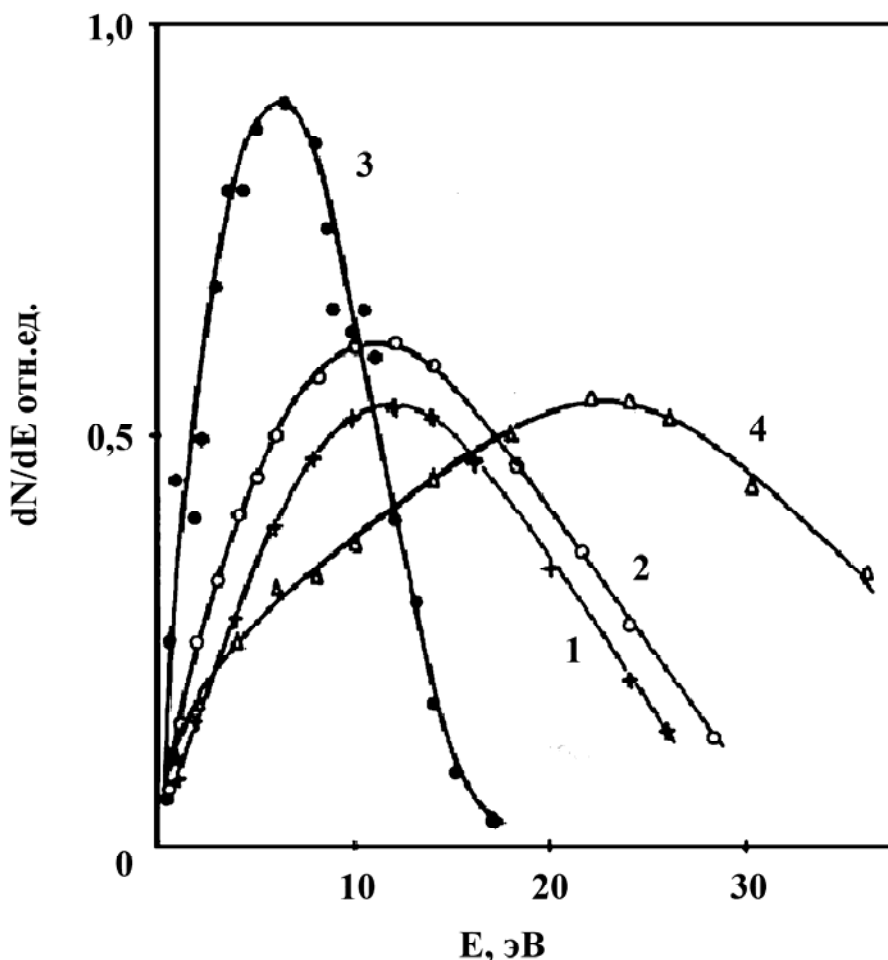


Рис. 2.25. Распределения по кинетическим энергиям ионов N_2^+ , измеренные при давлениях: 1 – $6,6 \cdot 10^{-3}$ Па; 2 – $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па; 3, 4 – 0,66 Па. 1 – 3 – титановый катод; 4 – молибденовый катод

Возможны два процесса, приводящих к росту энергии этих ионов: в результате кулоновского отталкивания продуктов перезарядки либо ускорения ионов в электрическом поле установки. В последнем случае значение кинетической энергии ионов N_2^+ не зависит от типа сталкивающейся с молекулой N_2 частицы. Контур линии $N' = 21$ были исследованы для случая работы с молибденовым и титановым катодами (см. рис. 2.24). Полученное энергетическое распределение ионов (значение энергии в максимуме функции распределения 23 эВ при $p = 0,67$ Па) для пары $Mo^{2+}-N_2$ отличается от соответствующего значения (~ 8 эВ) для пары $Ti^{2+}-N_2$ (см. рис. 2.25). Это свидетельствует в пользу

кулоновского механизма ускорения ионов N_2^+ в процессе их образования.

Концентрацию атомарного азота в плазме авторы измерить не смогли, так как не удалось идентифицировать свечение линий NI. Поэтому оценку содержания атомов азота выполнили, решив уравнение баланса, с учетом того, что основным механизмом образования атомов является диссоциация молекул N_2 электронным ударом, а дезактивация за одно столкновение происходит на стенке камеры. Для оценки времени дезактивации атомов на стенках камеры было необходимо знать их скорость. Такими данными авторы не располагали. Однако было известно, что основным процессом образования атомов азота из молекул N_2 является процесс преддиссоциации возбуждённых состояний этой молекулы. Средние энергии продуктов преддиссоциации возбуждённых состояний известны для процесса $e + N_2 \rightarrow e + N + N^*$. Для развала молекул N_2 брали значения энергий атомов азота, близкие к энергиям атомов N, возникающих так же, как и атомы азота в процессе преддиссоциации молекулы.

2.2.4. Состояние металлического компонента плазмы

Спектроскопическая методика исследований применена также для изучения состояния металлического компонента плазмы вакуумной дуги. Ранее зависимость зарядового состава плазмы вакуумной дуги от давления азота была изучена масс-спектрометрическим методом. Было показано, что при низких давлениях (вплоть до 0,1 Па) в плазме вакуумной дуги с титановым катодом содержится 6 % ионов Ti^{3+} , 67 % ионов Ti^{2+} и 27 % ионов Ti^+ . Спектроскопическим методом измерены относительные концентрации ионов Ti^{2+} и Ti^+ и атомов титана. С этой целью измерялись интенсивности линий Ti III, Ti II и Ti I с длинами волн 256,3; 430,8 и 430,6 нм соответственно. Расчёт концентраций ионов и атомов проводился в приближении стационарной корональной модели. Экспериментальные сечения возбуждения линий Ti III и Ti II авторам неизвестны, поэтому для оценок относительных концентраций ионов Ti^{2+} и Ti^+ использовали относительные константы скоростей процессов возбуждения верхних уровней изучаемых линий, которые рассчитывались по формуле Ван-Реджеморта. Расчёты относительных концентраций ионов выполнены в области давлений $p < 1,3$ Па. Это связано с тем, что в области более высоких давлений T_e уменьшается от 1 до 0,4 эВ. В этой области константы скоростей возбуждения линий Ti III и Ti II уменьшаются почти по экспоненциальному закону и, следовательно, значительно увеличиваются погрешности определения концентраций. В области давлений $p > 1,3$ Па оценка концентраций выполнена только для атомов титана, для которых расчёты проводились на основе экспериментальных сечений возбуждения (рис. 2.26).

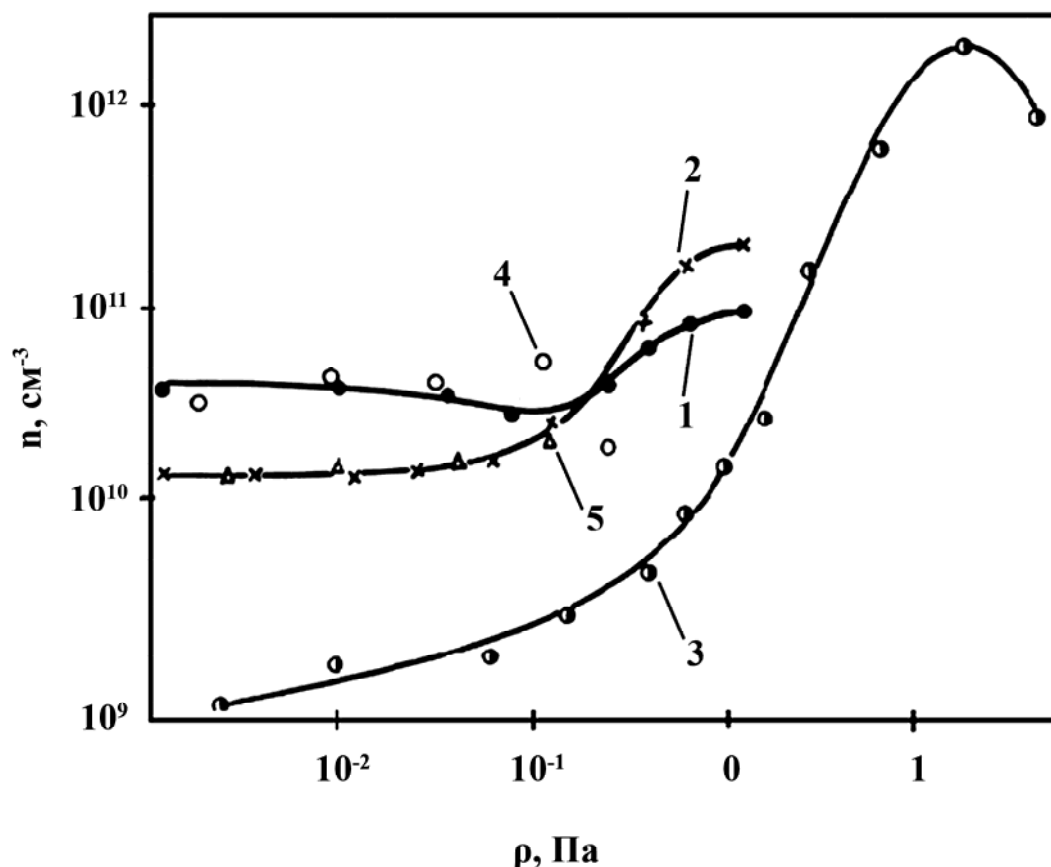
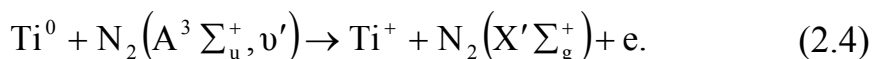


Рис. 2.26. Зависимости концентрации ионов и атомов титана от давления азота: 1, 4 – ионы Ti^{2+} ; 2, 5 – ионы Ti^{+} ; 3 – атомы Ti^0 ; 4, 5 – по данным [31]

Абсолютные значения концентраций ионов титана определены при низких давлениях азота на основании измерений спектроскопическим методом суммарной концентрации заряженных частиц и масс-спектрометрических данных об относительном составе титановой плазмы. На рис. 2.26 показаны полученные таким способом зависимости концентраций ионов титана от давления азота, здесь же для сравнения приведены зависимости состава плазмы от давления. Как видно, результаты, полученные масс-спектрометрическим (в относительных единицах) и спектроскопическим методами, совпали в области давлений $p < 0,26$ Па.

Из этого рисунка также следует, что повышение давления азота в системе выше 0,13 Па сопровождается изменением зарядового состава плазмы и увеличением концентрации нейтральных частиц. Нейтрализация ионов титана наиболее эффективна при $p \sim 13$ Па, что связано, вероятно, со значительным снижением T_e и увеличением n_e в этой области давлений, т.е. увеличением вероятности процессов рекомбинации. Отметим, что в области давлений 1,3 Па возможна

ионизация атомов титана. Эффективным каналом ионизации является процесс



В подразд. 2.2.3 было показано, что концентрация возбуждённых в метастабильное состояние $\text{A}^3 \Sigma_u^+$ молекул достаточно велика ($\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Кроме того, переход в состояние $\text{A}^3 \Sigma_u^+$ в результате столкновения электронов с молекулой азота сопровождается значительным (на уровне $\nu' = 4 \dots 10$) колебательным возбуждением молекул. Процесс (2.4) является почти резонансным для $\nu' = 3$ (дефект резонанса $\Delta E = 0,056 \text{ эВ}$), в этом случае, как известно, сечения ионизации велики и могут достигать значений 10^{-15} см^2 .

Распределения ионов и атомов титана по кинетическим энергиям определены путём измерения и математической обработки доплеровских контуров линий Ti III, Ti II, Ti I. При расчётах угловые распределения ионов были приняты близкими к закону $\cos^2 \theta$. На рис. 2.27 приведены полученные таким образом энергетические распределения ионов титана при давлении азота $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$. Значения средних энергий, найденные из этих распределений, равны 45 и 50 эВ соответственно для ионов Ti^+ и Ti^{2+} , что не очень сильно отличается от значений 65 и 78 эВ, измеренных масс-спектрометрическим методом.

Для атомов титана закон углового разлёта неизвестен. Высокоэнергетичные атомы титана образуются в основном из ионов в процессе их перезарядки как в самом катодном пятне, так и на газовой мишени. Следовательно, их пространственные распределения должны быть близки к соответствующим распределениям для ионов. Вычисления энергетических распределений атомов приведены на рис. 2.27 и 2.28 для двух типов пространственных распределений $\cos \theta$ и $\cos^2 \theta$. Результаты расчётов показали, что энергия атомов в максимуме функции распределения составляет 22 и 40 эВ соответственно для первого и второго случаев принятых угловых распределений. На рис. 2.28 показано энергетическое распределение атомов титана при $p = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ и законе углового разлёта типа $\cos^2 \theta$. Результаты расчетов энергетических распределений атомов титана при более высоких давлениях проведены только для углового распределения типа $\cos \theta$ (см. рис. 2.28).

Видно, что с увеличением давления азота снижается энергия атомов и, следовательно, исходных ионов титана. Так как при этом наблюдается повышение температуры газа (см. подразд. 2.2.3), то уменьшение энергии частиц титана может быть следствием передачи энергии при упругих соударениях с молекулами азота.

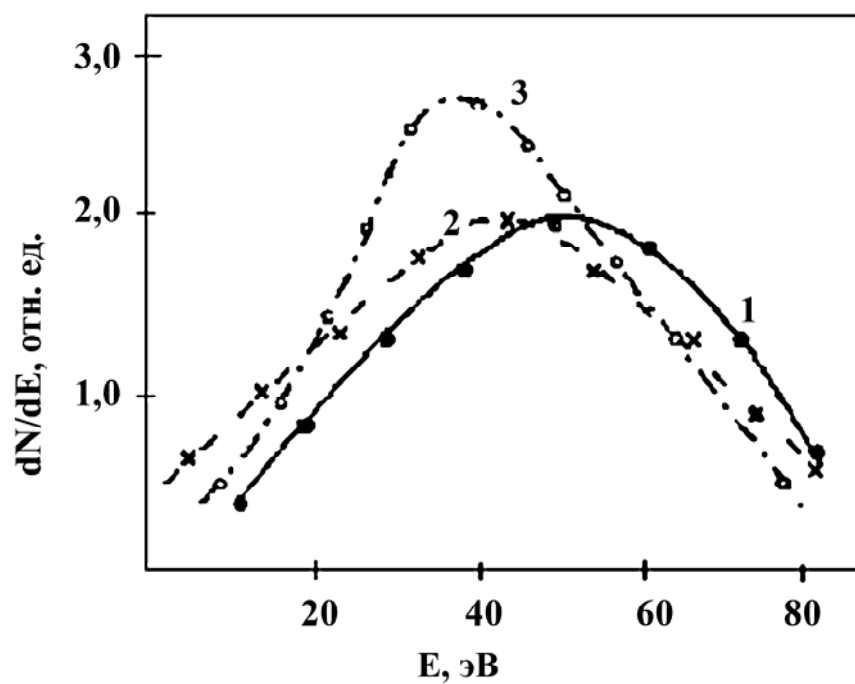


Рис. 2.27. Распределения по кинетическим энергиям ионов и атомов титана при $p = 1,3 \cdot 10^{-4}$ Па: 1 – ионы Ti^{2+} ; 2 – Ti^{+} ; 3 – атомы Ti^0 для пространственных распределений типа $\cos^2 \theta$

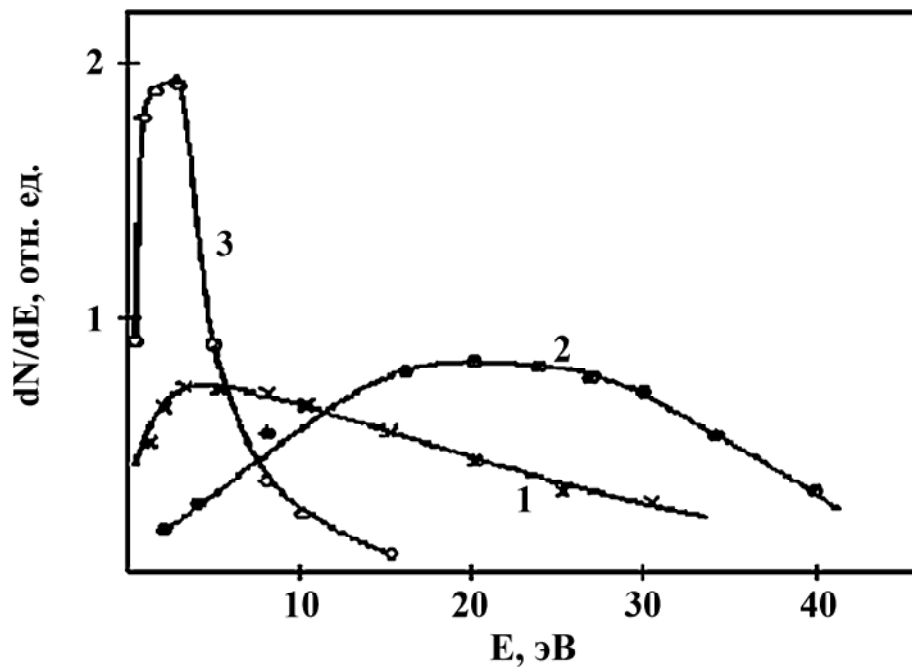


Рис. 2.28. Распределения по кинетическим энергиям атомов титана при давлениях: 1 – $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па; 2 – $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па; 3 – $5,33$ Па для пространственных распределений типа $\cos \theta$

2.2.5. Исследования параметров плазменного потока вблизи подложки

В предыдущих подразделах описаны результаты исследования параметров плазмы вакуумно-дугового разряда для центра вакуумной камеры при отсутствии подложки (когда она не вносит искажений в наблюдаемую эмиссию спектральных линий). Известно, что взаимодействие плазменного потока с поверхностью твёрдого тела сопровождается изменением параметров потока. Вследствие этого возникла задача изучения состояния титановой плазмы и азота вблизи поверхности конденсации. Из-за возможных погрешностей юстировки подложки по отношению к направлению наблюдения исследование приповерхностного слоя плазмы производилось на расстояниях $d > 2...3$ мм от поверхности.

Как и для объёмных исследований, определение T_e было выполнено путём измерения интенсивностей полос 2^+ -системы молекулы азота. Эти исследования показали, что T_e в пределах погрешности измерений не зависит от d . Зависимость от d концентрации ионов Ti^{2+} , являющихся основным ионным компонентом в потоке при $p < 0,13$ Па, определялась по данным измерений интенсивности линии Ti III ($\lambda = 256,3$ нм). На рис. 2.29 показаны полученные зависимости, из которых следует, что интенсивность линий Ti III возрастает при приближении к подложке, причём это увеличение начинается на расстояниях $d \gg d_d$.

Интенсивность линии Ti III при условии постоянства T_e зависит от n_e и концентрации Ti^{2+} . Так как плазма при $d \gg d_d$ квазинейтральна и при низких давлениях состоит в основном из ионов Ti^{2+} , из зависимости $I_{Ti\ III} = f(d)$ получаем $n_e(d)$ (рис. 2.30). Из этого рисунка следует, что в изученном диапазоне давлений плотность плазмы возрастает с приближением к подложке.

Поведение нейтрального азота у подложки анализировалось путём измерения интенсивности полосы 2^+ -системы с $\lambda = 380,5$ нм (рис. 2.31). Обращает на себя внимание различный при разных давлениях азота характер интенсивности свечения линий от d . Из условий $T_e(d) = const$ и $n_e(d) = const$ (при $d > 1$ см) и хода кривых следует, что концентрация нейтрального азота постоянна при низких и высоких давлениях, а в диапазоне $0,67...1,1$ Па она уменьшается, с уменьшением d .

Наблюдаемое явление можно объяснить, предположив, что на поверхности происходит захват молекул азота. Ясно, чем ниже давление азота, тем сильнее должен быть наблюдаемый эффект. Однако при малых давлениях, когда $\lambda_0 \gg l$ (λ_0 – длина пробега молекул азота; l – длина камеры), размеры подложки становятся слишком малыми для действия эффекта откачки. В настоящих экспериментах условие $\lambda_0 \sim l$

выполняется при $p \sim 5,3 \cdot 10^{-2}$ Па, следовательно в области давлений $p > 0,13$ Па возможно наблюдение эффекта сорбции.

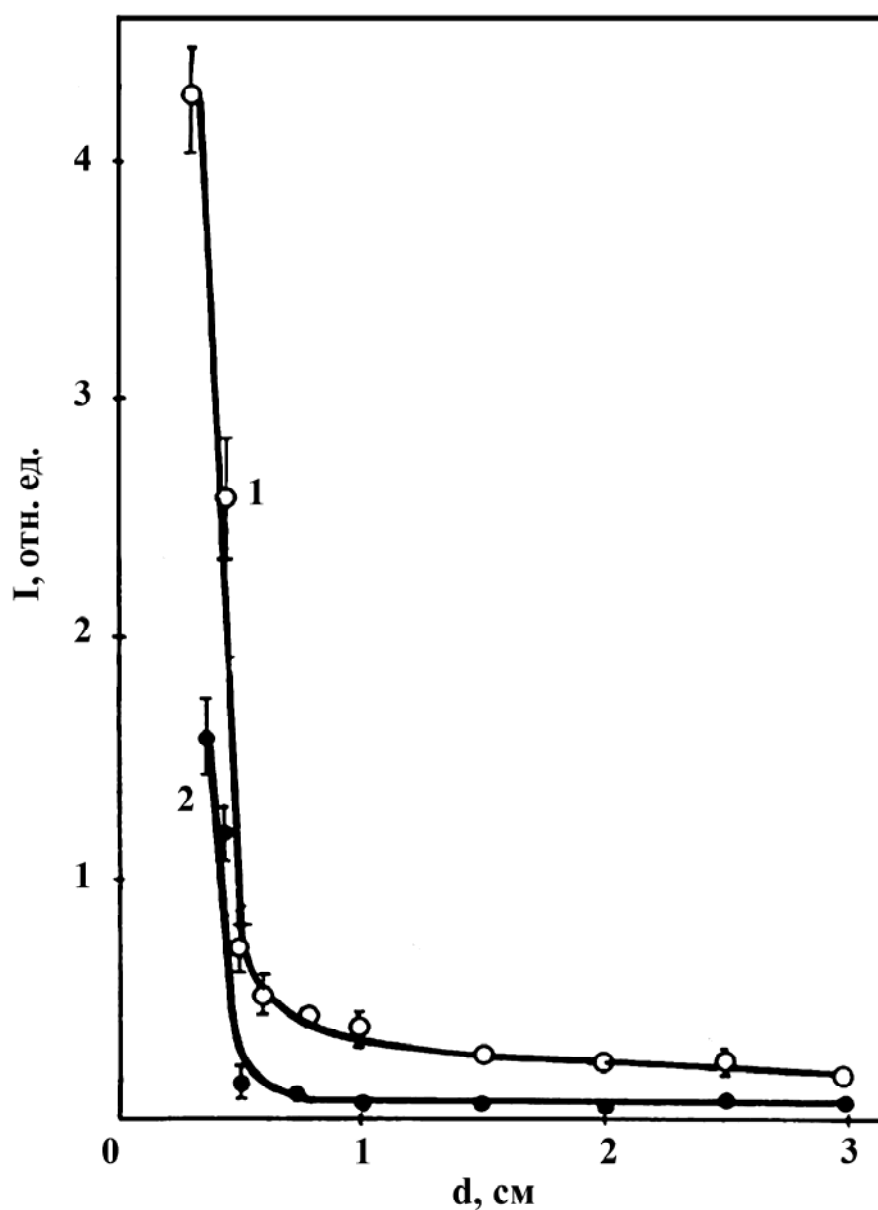


Рис. 2.29. Зависимость интенсивности линий Ti III от расстояния до подложки при давлениях: 1 – $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па; 2 – $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па

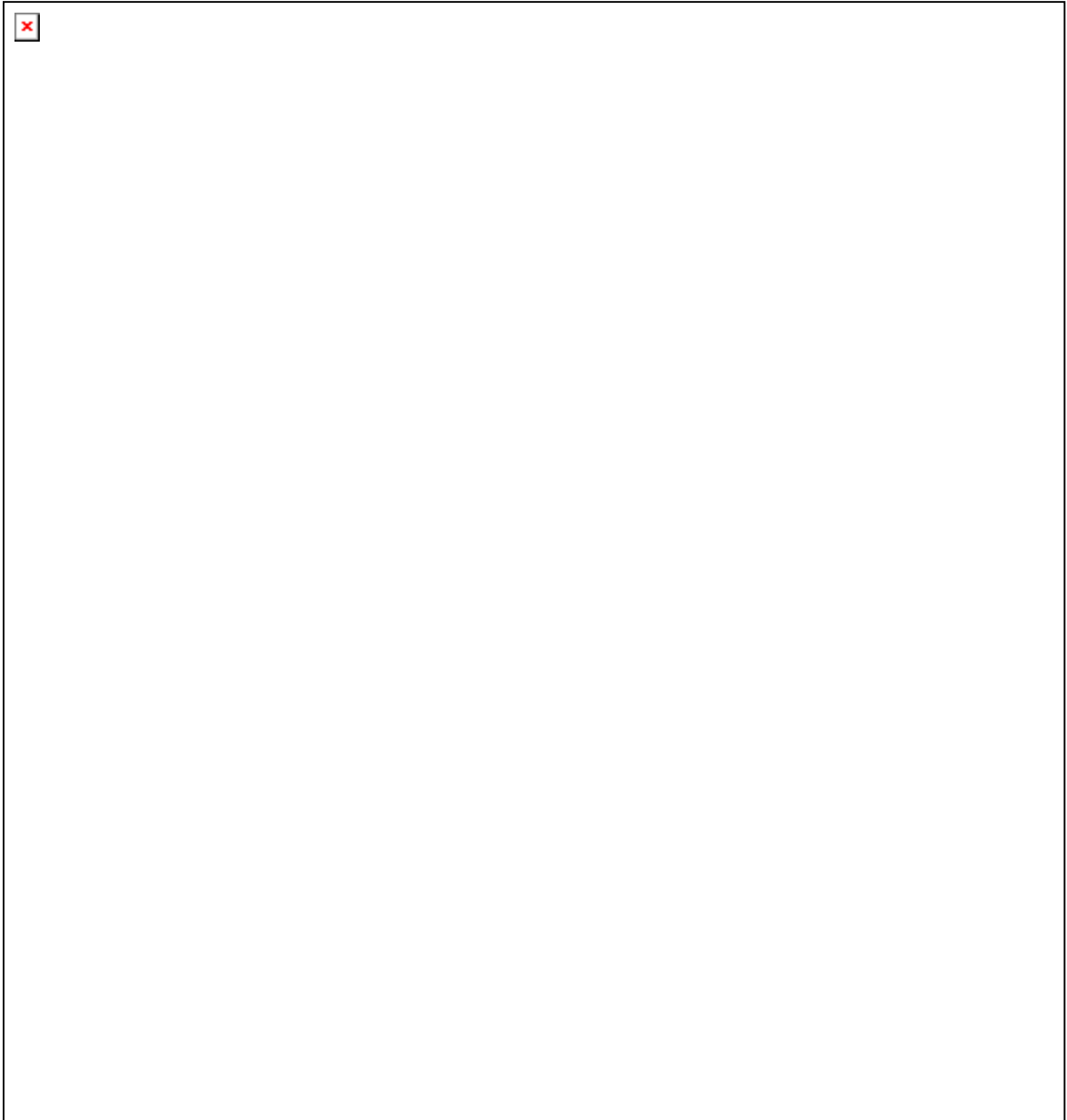


Рис. 2.30. Зависимость концентрации электронов от расстояния до подложки при давлениях: 1 – $1.33 \cdot 10^{-4}$ Па; 2 – $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па

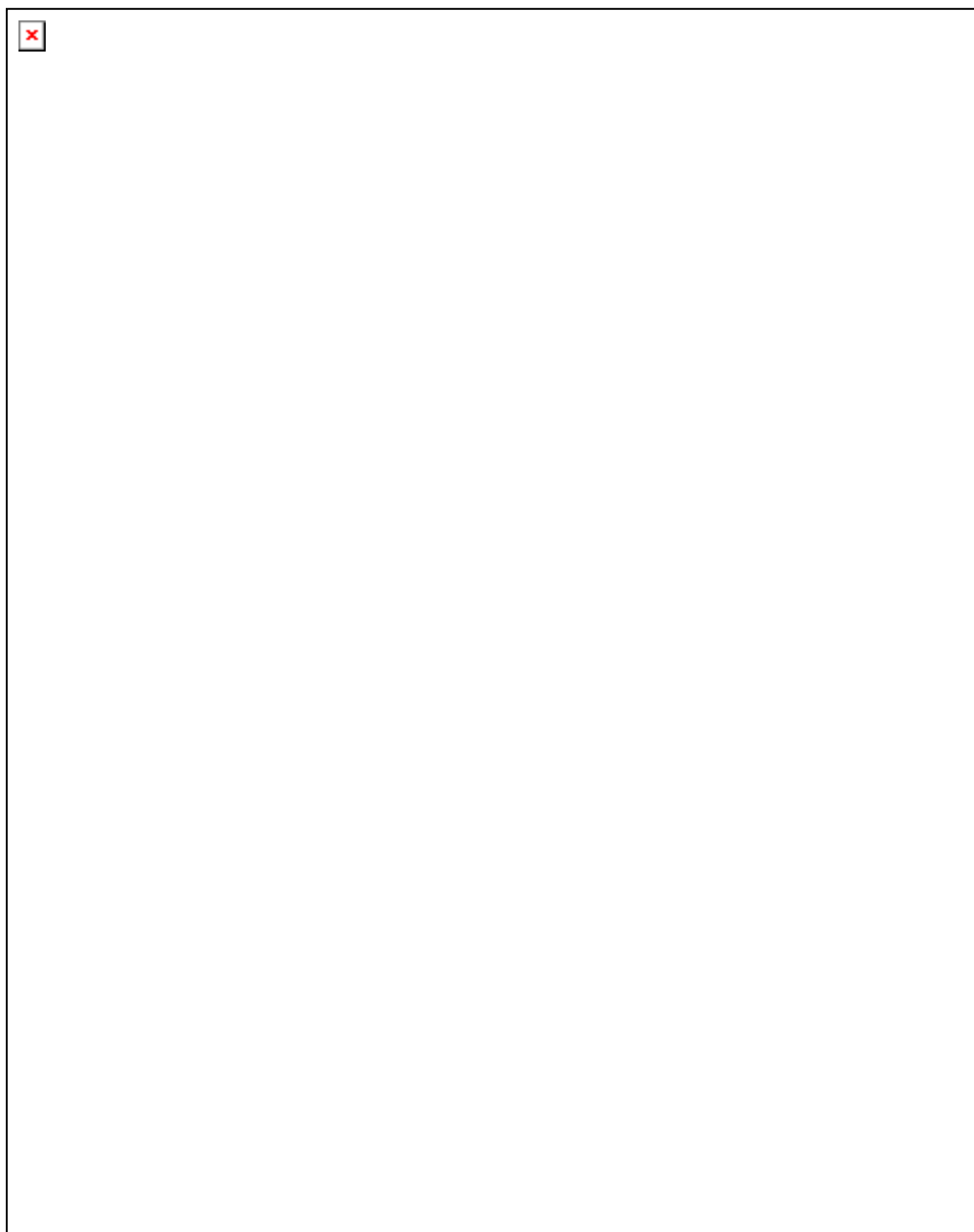


Рис. 2.31. Зависимости для N_2 от расстояния до подложки интенсивности полосы 2^+ -системы с $\lambda = 380,5$ нм, измеренные при давлениях: 1 – $0,66$ Па; 2 – $2,7$ Па; 3 – $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па

На рис. 2.32 показаны измеренные вблизи подложки интенсивности полосы 1^- -системы иона N_2^+ . Интенсивность свечения полос ионизированного азота уменьшается незначительно с приближением к подложке и только при малых давлениях азота ($p < 1,6 \cdot 10^{-4}$ Па) возрастает. При учёте зависимостей $T_e(d)$ и $n_e(d)$ получаем, что концентрация ионов N_2^+ при низких давлениях остаётся неизменной с приближением к подложке, а при $p > 6,7 \cdot 10^{-2}$ Па – уменьшается.

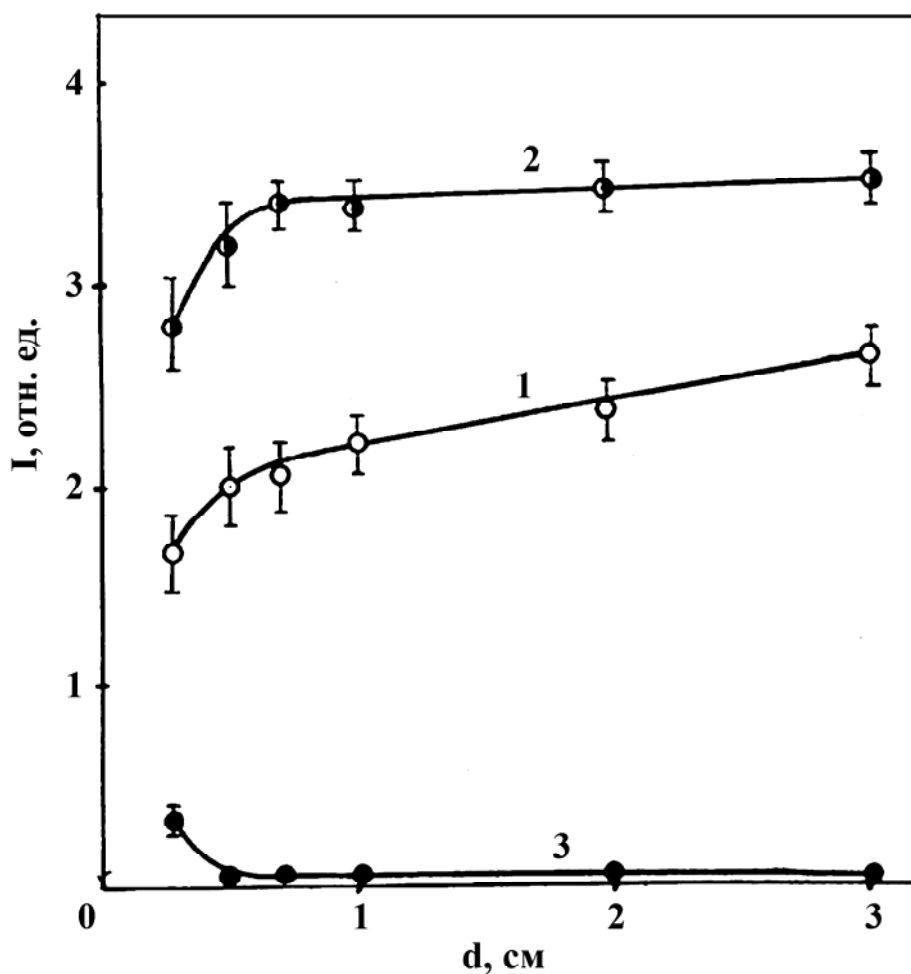


Рис. 2.32. Зависимости от расстояния до подложки интенсивности полосы H -системы иона N_2^+ с $\lambda = 427,8$ нм при давлениях: 1 – 0,66 Па; 2 – $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па; 3 – $1,6 \cdot 10^{-4}$ Па

2.2.6. Корреляция свойств покрытий и параметров плазмы

Выявление корреляций между свойствами покрытий и параметрами плазмы проводилось путём изменения давления азота в установке.

На рис. 2.33 показаны графики зависимости от давления скорости формирования покрытия, его микротвёрдости и содержания в нём азота для образцов, расположенных в процессе синтеза покрытий на расстоянии 290 мм от катода.

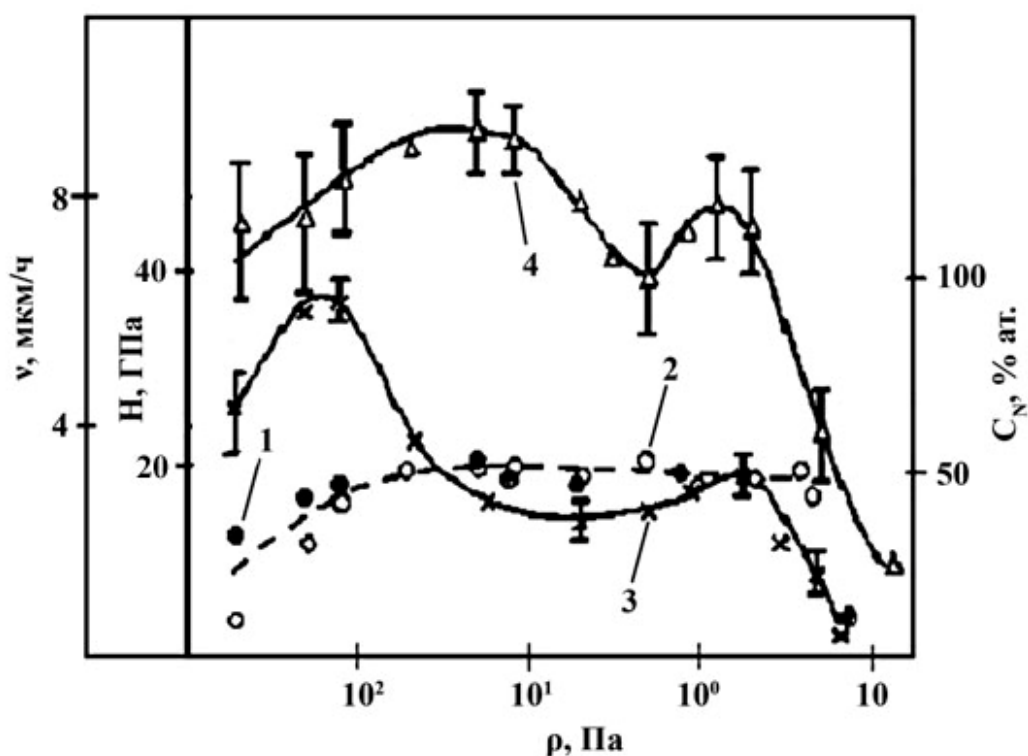


Рис. 2.33. Зависимости от давления: 1 – содержания азота в покрытиях, измеренного методом ядерных реакций; 2 – то же методом обратного рассеяния; 3 – микротвёрдости; 4 – скорости формирования покрытия

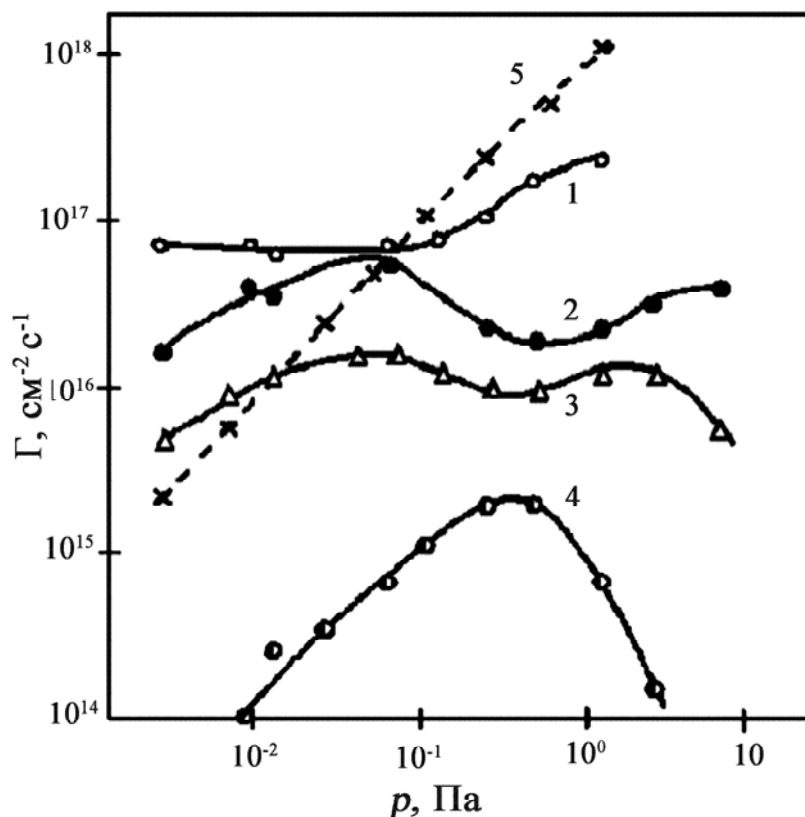


Рис. 2.34. Зависимость от давления азота плотности потоков: 1 – ионов титана; 2 – атомов из-за диссоциации ионов N_2^+ ; 3 – атомов азота; 4 – молекул N_2 в состоянии $A^3\Sigma_u^+$; 5 – молекул N_2

Плотность потока $\Gamma_{Ti}^{захв}$ – связанных атомов титана рассчитывалась по формуле

$$\Gamma_{Ti}^{захв} = \frac{h \cdot n}{V}, \quad (2.6)$$

где h – скорость формирования покрытия; V – объём элементарной ячейки; n – число атомов в ней.

Для возможных в диапазоне давлений $1,3 \cdot 10^{-4} \dots 1,3$ Па фаз покрытий типа TiN и Ti₂N V/n практически одинаково и равно 19 Å.

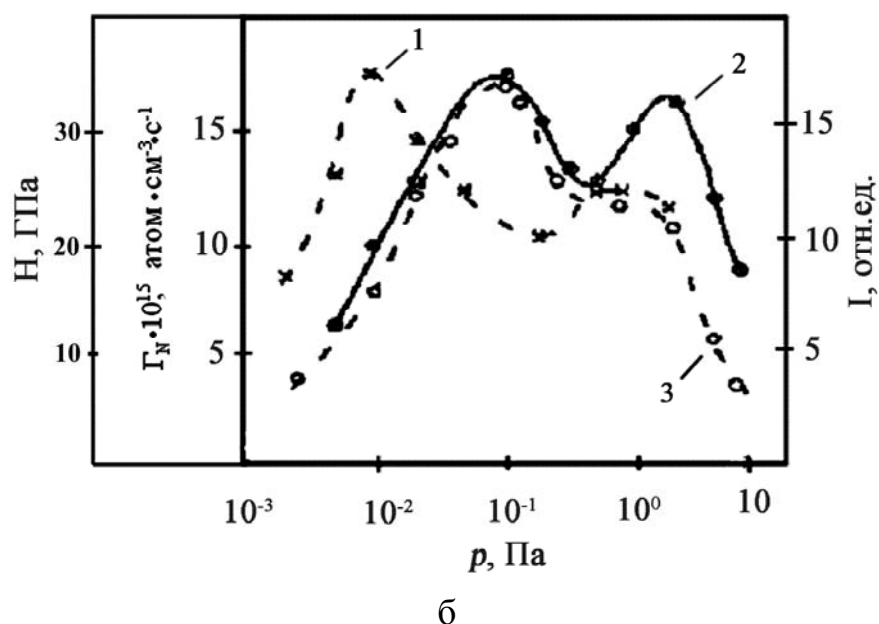
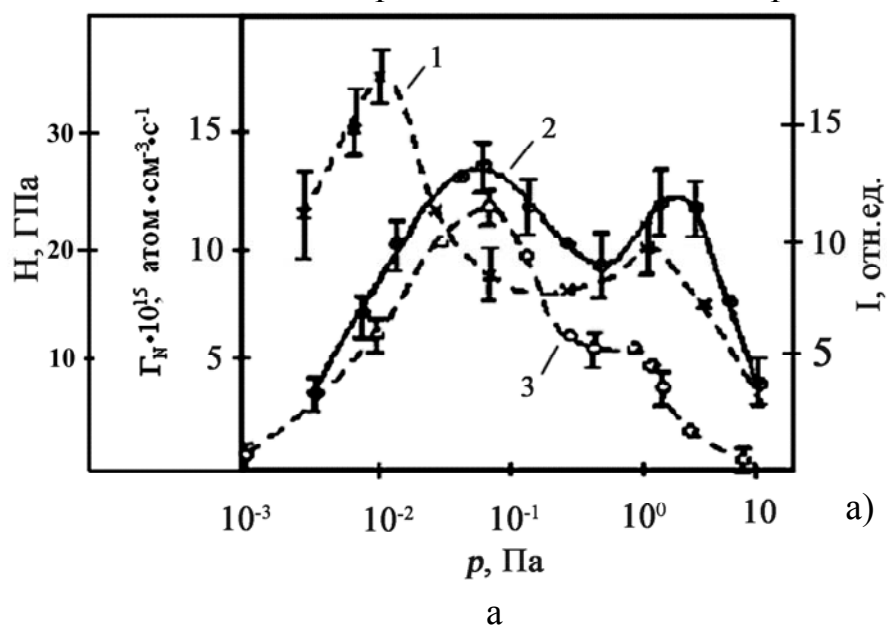


Рис. 2.35. Зависимость от давления азота:
 1 – микротвёрдости; 2 - плотности потока захваченных атомов азота;
 3 – интенсивности полосы Γ -системы иона N_2^+ с $\lambda = 427,8$ м.
 Расстояние от катода – 29 см (а) 19 см (б)

На рис. 2.35, *а* и *б* приведены зависимости от давления свойств покрытий и состояния азота в плазме. Относительные концентрации молекулярных ионов азота представлены зависимостью интенсивности полосы 1-системы с $\lambda = 427,8$ нм иона N_2^+ . Кривая плотности потока захваченных атомов азота коррелирует только с интенсивностью полосы $\lambda = 427,8$ нм¹.

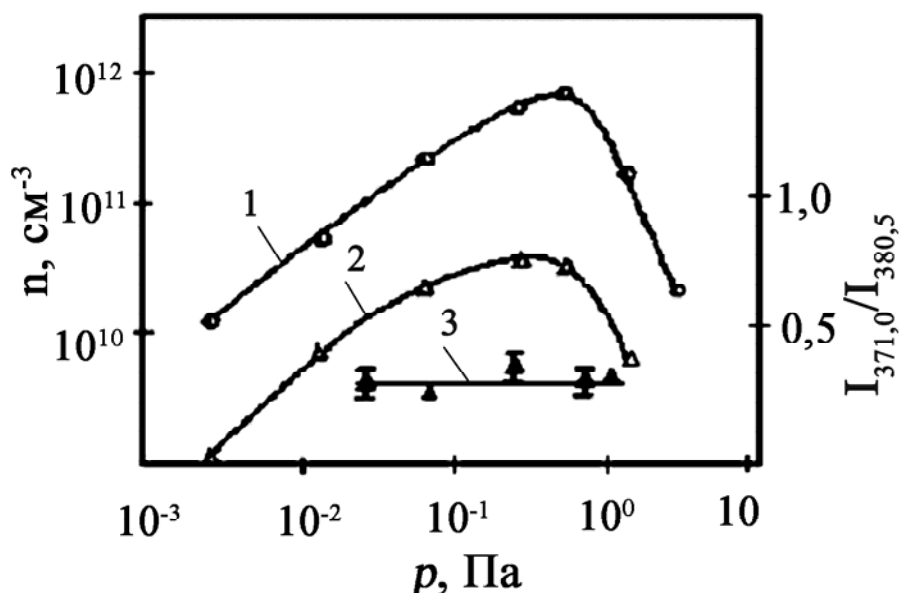


Рис. 2.36. Зависимость от давления азота:

1 - концентрации молекул N_2 в состоянии $A^3\Sigma_u^+$; 2 - атомов азота;
3 - степени колебательного возбуждения молекул N_2 .

Расстояние от катода – 29 см

Зависимости $I_{427,8} = f(p)$ были измерены на расстояниях $l = 19$ и 29 см от области наблюдения до катода. Эти измерения показали, что для $l = 19$ см наблюдается смещение положений максимумов на кривых интенсивностей в сторону больших давлений по сравнению с $l = 29$ см. Такое же «синхронное» смещение максимумов происходит и на кривых $h(p)$ или $\Gamma_N^{\text{захв}}(p)$. Другие типы возбуждения (колебательное возбуждение молекул, возбуждение в состоянии $A^3\Sigma_u^+$), а также содержание в плазме атомов азота не коррелируют с кривой $\Gamma_N^{\text{захв}}(p)$. Проведенные исследования свидетельствуют, что значительную роль в формировании покрытия из нитридов титана играет молекулярный ион N_2^+ . Этот вывод совпадает с общепринятой точкой зрения по литературным данным о высокой реакционной способности молекулярных ионов в процессах связывания азота на поверхности переходных металлов.

¹ Кажущееся нарушение корреляции в области высоких давлений связано с уменьшением константы скорости возбуждения этой полосы из-за снижения электронной температуры (см. рис. 2.21).

Плотность потока $\Gamma_N^{\text{захв}}(p)$ атомов азота, связанных на поверхности покрытия, может быть описана выражением:

$$\Gamma_N^{\text{захв}} = \Gamma_N^{\text{пад}} \alpha_N^{(N_2^+)} (1-Q) - \Gamma_{Ti}^{\text{пад}} S_N Q + \Gamma_N^{\text{захв}(N_2)}. \quad (2.7)$$

Здесь первый член правой части равенства - плотность потока связанных в покрытие атомов азота в результате бомбардировки поверхности ионами N_2^+ , 3-й член - то же в результате процесса адсорбции молекул азота, 2-й член - плотность потока атомов азота, распылённых с поверхности вследствие её бомбардировки ускоренными ионами титана. $\Gamma_N^{\text{пад}} \alpha_N^{(N_2^+)}$, $\Gamma_{Ti}^{\text{пад}}$ - плотности потоков, взаимодействующих с поверхностью ионов N_2^+ и Ti^{2+} (Ti^+);

$\alpha_N^{N_2^+}$ - коэффициент прилипания атомов азота вследствие процесса хемосорбции ионов N_2^+ ;

Q - относительная концентрация азота на поверхности ($Q = Q_{N_2^+} + Q_{N_2}$, $Q_{N_2^+}$ и Q_{N_2} - относительные концентрации молекул N_2^+ и N_2 вследствие адсорбции);

S_N - коэффициент распыления атомов азота.

Плотность потока связанных в покрытие атомов титана $\Gamma_{Ti}^{\text{захв}}$ описывается выражением:

$$\Gamma_{Ti}^{\text{захв}} = \Gamma_{Ti}^{\text{пад}} \alpha_{Ti-N} Q + \Gamma_{Ti}^{\text{пад}} \alpha_{Ti-Ti} (1-Q) - \Gamma_{Ti}^{\text{пад}} S_{Ti} (1-Q), \quad (2.8)$$

где α_{Ti-N} , α_{Ti-Ti} - коэффициенты прилипания атомов титана к атомам азота либо титана; S_{Ti} - коэффициент распыления атомов титана одноименными ионами.

В уравнениях (2.7) и (2.8) отсутствуют члены, описывающие обратный поток частиц из-за процесса электронно-стимулированной десорбции (потенциал подложки в процессе осаждения - 200 В) либо нагрева мишени (температура поверхности - 500 °С). Зная плотности потоков частиц, бомбардирующих поверхность, и соответствующие коэффициенты распыления, из (2.7) и (2.8) можно оценить коэффициенты прилипания ионов титана и атомов азота.

Будем считать, что $Q \sim C_N$, где C_N - измеренная объёмная концентрация атомов азота. Предположение не очевидно и нуждается в обосновании. Как уже упоминалось, содержание атомов азота в образцах было определено тремя методами: ядерных реакций на глубинах 0,5 и 3 мкм, обратного рассеяния и ионно-ионной эмиссии (относительные значения). Последним методом проведены также измерения по мере стравливания покрытия до глубины $h = 0,2$ мкм. Измерения показали, что относительное содержание азота в пределах этой величины не зависит от глубины. С другой стороны, абсолютные значения, полученные двумя первыми методами, также не зависели от глубины. Результаты свидетельствуют о том, что при распылении ионами титана соединения TiN селективное распыление отсутствует.

Подобный результат наблюдали для другого соединения титана, бомбардируемого ионами аргона с энергией 0,5...2 кэВ. Этот результат дает основание считать, что $Q \sim C_N$ и $S_N \sim S_{Ti}$.

Для оценок по формулам (2.7) и (2.8) необходимо знать коэффициенты распыления покрытий в диапазоне энергий ионов титана 100...200 эВ. Весовым методом были проведены измерения коэффициентов распыления покрытий, бомбардируемых ионами аргона Ar^+ с энергией 2 кэВ. Эти измерения показали, что коэффициенты распыления покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, в 3 раза меньше, чем коэффициенты распыления нержавеющей стали, для которой зависимость коэффициента распыления от энергии ионов известна [41]. Следует заметить, что результаты авторов данной книги по нержавеющей стали для энергии ионов $E = 2$ кэВ совпали с известными значениями S [41]. Интересующие значения S для покрытий (при энергиях 100...200 эВ) были взяты из [41] для случая распыления нержавеющей стали ионами аргона, близкими по массе к ионам титана, и уменьшены в 3 раза.

Значения плотности потоков $\Gamma_{Ti}^{пад}$ и $\Gamma_N^{пад(N_2^+)}$ рассчитывались на основании измеренных концентраций и энергий ионов Ti^{2+} , Ti^+ и N_2^+ . Для ионов N_2^+ учитывалось уменьшение их концентрации вблизи поверхности. На рис. 2.36 представлены зависимости от давления плотностей потоков $\Gamma_{Ti}^{пад}$, $\Gamma_N^{пад(N_2^+)}$, $\Gamma_N^{пад(N_2)}$. Последние значения рассчитывались на основании измеренного давления азота, его температуры и изменения концентрации молекул азота вблизи поверхности конденсации.

Из этого рисунка следует, что в диапазоне давлений $p < 6,7 \cdot 10^2$ Па плотность потока ионов N_2^+ на поверхность больше плотности потока молекулярного азота. Вследствие этого, а также учитывая в (2.7) меньшую эффективность связывания молекул N_2 , чем N_2^+ , можно пренебречь последним членом правой части равенства. На рис. 2.37 показаны значения $\alpha_N^{N_2^+}$, вычисленные по формуле:

$$\alpha_N^{N_2^+} = \frac{\Gamma_N^{захв} + \Gamma_{Ti}^{пад} \cdot S \cdot Q}{\Gamma_N^{пад}(1-Q)}. \quad (2.9)$$

Эти значения в области давлений $p > 0,13$ Па больше единицы, что не имеет физического смысла. В области указанного давления поток молекулярного азота на поверхность более интенсивен, чем потока ионизированного азота. Очевидно, что при $p > 0,13$ Па процесс связывания азота происходит не только из-за взаимодействия с поверхностью ионов N_2^+ , но также — молекулярного азота. Предположим, что в последнем случае при достаточно высоких давлениях на поверхности происходит заполнение приблизительно 1/3

всех центров адсорбции, т.е. $Q_N \sim Q/3$ и $\Gamma_N^{\text{захв}(N_2)} = \Gamma_N^{\text{захв}}/3$. Значение $\alpha_N^{(N_2^+)}$ при $p = 1,3$ Па рассчитано с учётом адсорбции молекулярного азота (см. рис. 2.37). Как следует из этого рисунка, полученное значение близко к $\alpha_N^{N_2^+}$ для области низких давлений.

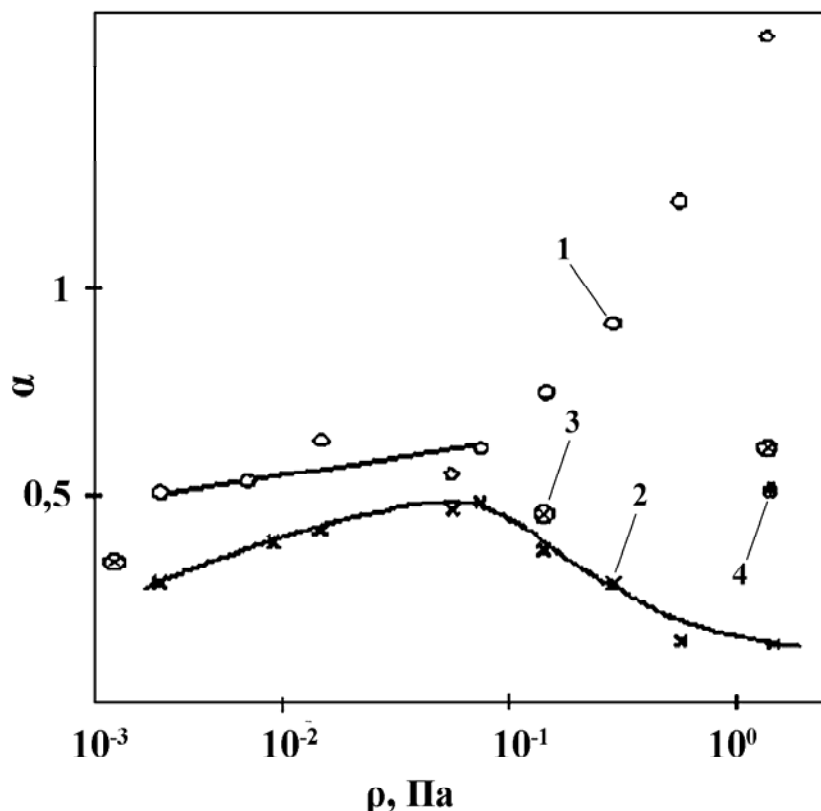


Рис. 2.37. Зависимость от давления азота коэффициентов прилипания:
 1 – атомов азота из-за бомбардировки поверхности ионами N_2^+ ;
 4 – то же с учётом адсорбции молекулярного азота; 2 – ионов титана;
 3 – то же по данным И.И. Аксёнова [42]

Коэффициенты прилипания атомов азота в результате процесса хемосорбции ускоренных ионов N_2^+ почти не зависят от давления и имеют значения 0,5...0,6 (см. рис. 2.37). Эти значения совпадают (в пределах погрешности их определения) с известным значением 0,62 для процесса хемосорбции ионов N_2^+ с энергией 500 эВ на титане и примерно вдвое больше значения 0,26, полученного для пары N_2^+-W при энергии $E \sim 100...200$ эВ. На этом рисунке приведены также коэффициенты прилипания ионов титана, рассчитанные для двух случаев: 1) $\alpha_{Ti-N} \gg \alpha_{Ti-Ti}$ и 2) $\alpha_{Ti-N} \sim \alpha_{Ti-Ti}$. В первом случае значения коэффициентов прилипания лежат в диапазоне 0,3...0,5; во втором – 0,2...0,24. Первые значения совпадают с коэффициентами прилипания, оцененными методом измерения скорости эрозии титанового катода и скорости формирования плёнки нитрида титана на подложке. Это свидетельствует в пользу выполнения условия $\alpha_{Ti-N} \gg \alpha_{Ti-Ti}$.

Снижение α в области высоких давлений объясняем изменением состава титановой плазмы в сторону увеличения относительного количества ионов Ti^+ при увеличении расстояния от катода. Вследствие такого изменения состава потока уменьшается энергия ионов, бомбардирующих поверхность, увеличивается коэффициент их отражения.

Уменьшение коэффициентов прилипания ионов титана при $p > 0,13$ Па может быть связано с изменением фазового состава поверхности. Этой же причиной можно объяснить увеличение α_{Ti} в диапазоне давлений $1,3 \cdot 10^{-3} \dots 0,13$ Па, где состав поверхности изменяется от твёрдого раствора азота в металле до фазы соединения TiN. Данные других работ, в которых нитридные плёнки получены при бомбардировке поверхности ионами N_2^+ , говорят также об образовании устойчивого соединения TiN.

На основании проведенных исследований можно утверждать, что в наиболее интересном, с технологической точки зрения, диапазоне давлений $1,3 \cdot 10^{-2} \dots 0,13$ Па первичным механизмом связывания азота в покрытие является процесс хемосорбции ускоренных ионов N_2^+ . Взаимодействие ускоренных ионов N_2^+ с поверхностью можно представить следующим образом. При приближении к поверхности такой ион N_2^+ нейтрализуется из-за ожё-нейтрализации на расстояниях $0,5 \dots 0,6$ нм от поверхности. Молекула азота движется дальше примерно с первоначальной скоростью. Столкновение с поверхностью сопровождается рассеянием части молекул и диссоциацией остальных в случае, если энергия молекул выше порога диссоциации $E_{пор}$. Для пары $N_2^+ - W$, например, $E_{пор} \sim 9$ эВ, что незначительно отличается от энергии диссоциации молекулы N_2 в газовой фазе. При энергиях молекул больше 100 эВ эффективно протекает их развал. Один из образовавшихся атомов реагирует на поверхности с атомом титана, а кинетическая энергия молекулы передаётся другому атому, который отражается или разменивает свою энергию в каскаде столкновений.

Как видно из вышесказанного, благодаря применению различных методов исследования плазмы и свойств покрытий были определены параметры (концентрация и энергия) различных компонентов плазмы в межэлектродном пространстве вакуумной дуги – электронов, металлических и газовых ионов, нейтральных атомов и молекул в широком диапазоне давлений реакционного газа (азота), а также идентифицирован механизм образования молекулярных ионов азота в газометаллической плазме, которые появляются в результате перезарядки многозарядных ионов титана, генерируемых катодными пятнами. Установлен диапазон давлений ($p < 0,13$ Па), в котором преимущественным процессом связывания азота в покрытие является его хемосорбция из-за взаимодействия с поверхностью ускоренных

ионов N_2^+ . При повышении давления начинается «конкуренция» со стороны молекулярного азота. Выявлены корреляции между свойствами покрытий (содержание связанного азота, микротвёрдость) и параметрами плазмы, из которой ведётся осаждение. Показано, что наличие подложки, на которую происходит осаждение покрытия, существенным образом изменяет параметры потока.

Определено поведение коэффициентов прилипания азота и титана при взаимодействии их с поверхностью в диапазоне давлений $10^{-3} \dots 1$ Па.

2.2.7. О втором механизме генерации ионов в плазме вакуумной дуги

Свойства межэлектродной плазмы вакуумной дуги исследуются обычно в диапазоне давлений, ограниченном так называемым технологическим интервалом $10^{-3} \dots 1$ Па. Действительно, именно в этом интервале получают покрытия на основе металлов и различных соединений металл-газ (карбиды, нитриды, окислы и т.д.) с наилучшими эксплуатационными характеристиками. Известны попытки расширить указанный интервал в сторону более высоких давлений (до 10 Па) в связи с освоением низкотемпературных технологий, в частности в режимах с повышенным напряжением на дуге. Такие покрытия обладают большей равномерностью по толщине на криволинейных поверхностях изделий вследствие рассеяния атомов металла на газовой мишени. Исследования в диапазоне давлений $1 \dots 10$ Па интересны также с точки зрения совершенствования вакуумно-дуговых насосов, так как в этом диапазоне существенно снижается скорость откачки.

Одним из основных параметров, отвечающих за свойства получаемых покрытий, является соотношение плотностей компонентов плазмохимического синтеза – металла и газа в зоне конденсации. Это соотношение изменяется в зависимости от расстояния катод–подложка. Вследствие рассеяния на газовой мишени претерпевают изменения исходные параметры металлической плазмы, генерируемой катодным пятном. При этом изменяются концентрации заряженных и нейтральных компонентов, их энергия и направленность движения.

Для получения наиболее полной информации об объекте исследования – вакуумно-дуговой плазме – измерения её параметров должны выполняться в широком диапазоне давлений напускаемых газов и на разных расстояниях от катода. В работе [33] изучены физические процессы, протекающие при вакуумно-дуговом осаждении титановых покрытий в интервале давлений азота $10^{-3} \dots 10$ Па. Рассмотрим подробнее процесс генерации вторичных ионов металла и газа [29].

Эксперименты проводились на установке, схема которой приведена на рис. 2.20.

Основным ионным компонентом в плазме титановой дуги в высоком вакууме являются ионы Ti^{2+} (до 67 %) и Ti^{+} (27 %). С ростом давления газа зарядовый состав плазмы меняется вследствие процессов перезарядки на газовой мишени. Динамика зарядового состава прослеживалась путём наблюдения за интенсивностью линий $Ti\ I$, $Ti\ II$ и $Ti\ III$. Выбор конкретных длин волн излучения обуславливался отсутствием наложения других линий во всём исследуемом диапазоне давлений. Измерения интенсивностей свечения выполнялись на разных расстояниях d от катода. При этом оказалось, что характер полученных зависимостей свечения различных компонент плазменного потока - как заряженных, так и нейтральных - связан с наличием максимумов, зависящих от давления. Их расположение и амплитуда подчиняются простой зависимости: с приближением к катоду максимумы интенсивности свечения на кривых, показанных на рис. 2.38, сдвигаются в область более высоких давлений таким образом, что выполняется условие $p \cdot d = const$ (p – давление газа; d – расстояние до катода), а амплитуда регистрируемых сигналов увеличивается [29].

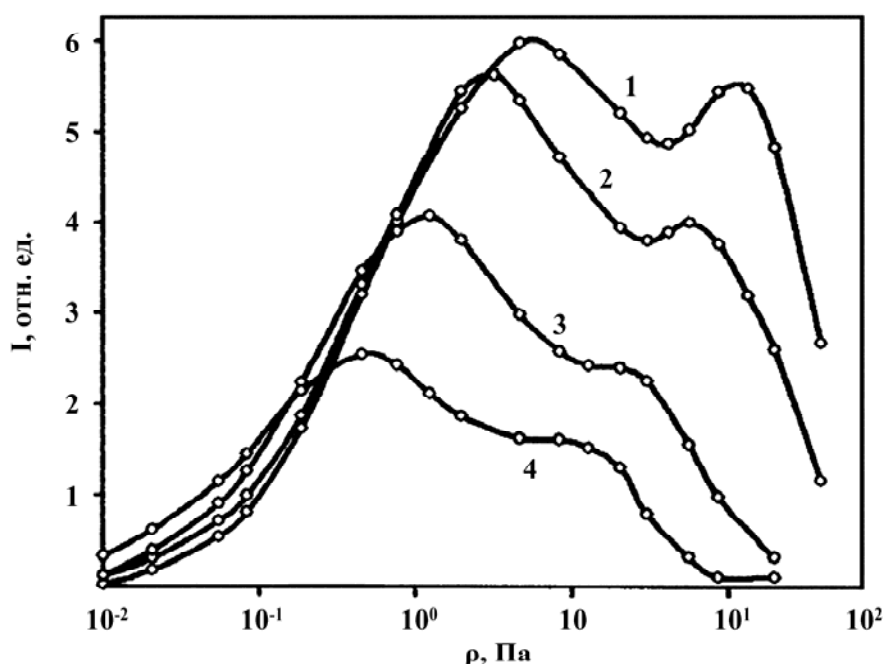


Рис. 2.38. Зависимость интенсивности полосы Γ -системы ($\lambda = 427,8$ нм) молекулярных ионов N_2^+ от давления азота на различных расстояниях от катода: 1 – 2 см, 2 – 4 см, 3 – 9 см, 4 – 21,5 см

Это свидетельствует в пользу предположения, что основную роль в изменении зарядового состава плазмы играют физические процессы, происходящие в объёме газовой мишени, а не только на катоде или вблизи его.

На рис. 2.39 приведены распределения интенсивностей свечения атомов Ti I и ионов Ti II в зависимости от давления азота, а на рис. 2.40 – интенсивности для ионов Ti III, полученные для разных газов. Наличие максимумов, локализованных в интервале давлений 1...10 Па, свидетельствует о проявлении новых достаточно интенсивных процессов взаимодействия плазмы с газом.

В работе [34] с помощью масс-спектрометра были измерены изменения выхода ионов Ti^+ и Ti^{2+} , генерируемых вакуумной дугой, в зависимости от давления газа. При этом наблюдалось резкое возрастание концентраций этих ионов в диапазоне давлений $10^{-2} \dots 1$ Па с максимумом при $p = 0,7$ Па, т.е. несколько сдвинутом в область меньших давлений - по сравнению с результатом авторов (см. рис. 2.40). Однако следует учесть, что расстояние до катода в этом эксперименте было большим (~ 80 см), следовательно, условие $p \cdot d = \text{const}$ также удовлетворялось. Попытка трактовать эффект генерации ионов титана в области повышенного давления только результатом взаимодействия азота с поверхностью титанового катода с образованием на ней TiN и уменьшением работы выхода электронов и, следовательно, увеличением концентрации ионов противоречит эксперименту с аргоном, когда выход ионов титана также существенно возрастает (до 20 раз).

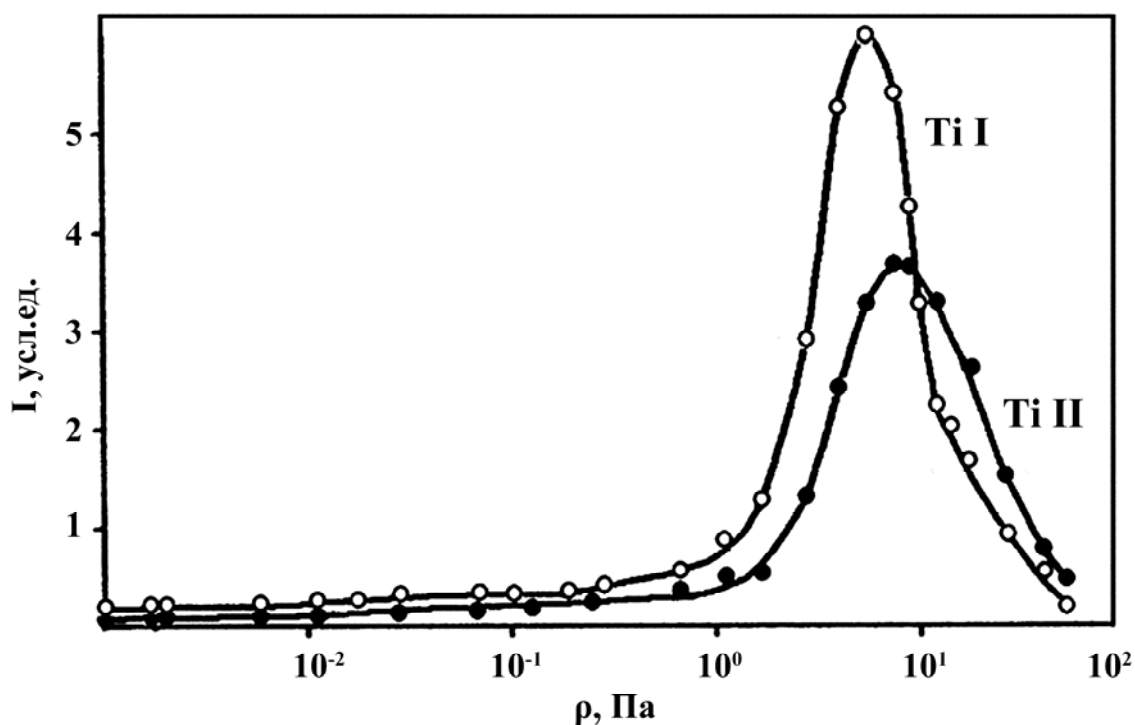


Рис. 2.39. Интенсивность линий Ti I ($\lambda = 267,9$ нм) и Ti II ($\lambda = 269,8$ нм) в зависимости от давления азота при $d = 290$ мм

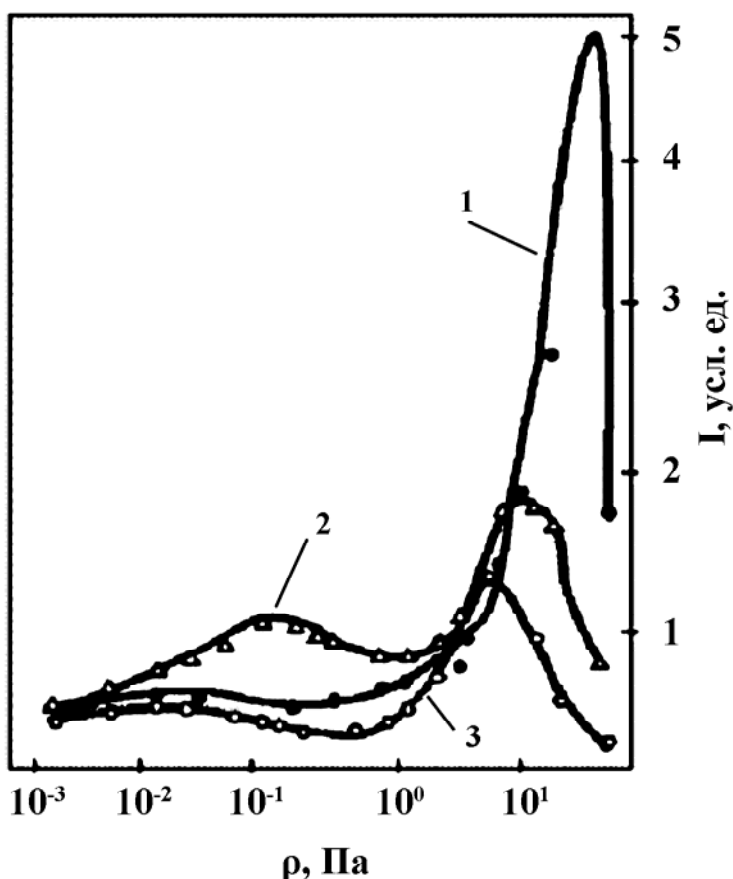


Рис. 2.40. Интенсивность
линий Ti III ($\lambda = 256,3$ нм) в
зависимости от давления
различных газов
(при $d = 290$ мм):
1 – гелия; 2 – аргона;
3 – азота

Как следует из рис. 2.40, напуск инертных газов в разрядный промежуток приводит к существенному увеличению выхода ионов Ti^{2+} .

Для того, чтобы перейти от интенсивности спектральных линий к относительной концентрации ионов титана, использовалось приближение корональной модели Макуиртера. Необходимые для расчётов концентрация электронов и их температура были получены зондовыми методами. На рис. 2.41 приведены результаты измерений T_e , полученные по наклону линейной части вольт-амперной характеристики.

Как видно, с удалением зонда от катода при увеличении давления азота температура T_e уменьшается быстрее, особенно в диапазоне давлений 1...10 Па.

Скорости возбуждения в этой области температур падают почти по экспоненциальному закону, и, следовательно, значительно увеличиваются погрешности определения концентраций металлических ионов. Поэтому оценки относительных концентраций ионов Ti^{2+} выполнены только в области давлений $p < 3$ Па - результаты расчета приведены на рис. 2.42 для азота и аргона. Из этого рисунка следует, что с повышением давления газа в случае азота и аргона концентрация двукратно ионизованных атомов титана не падает, как это следовало бы только из одного механизма перезарядки, а, наоборот, существенно возрастает.

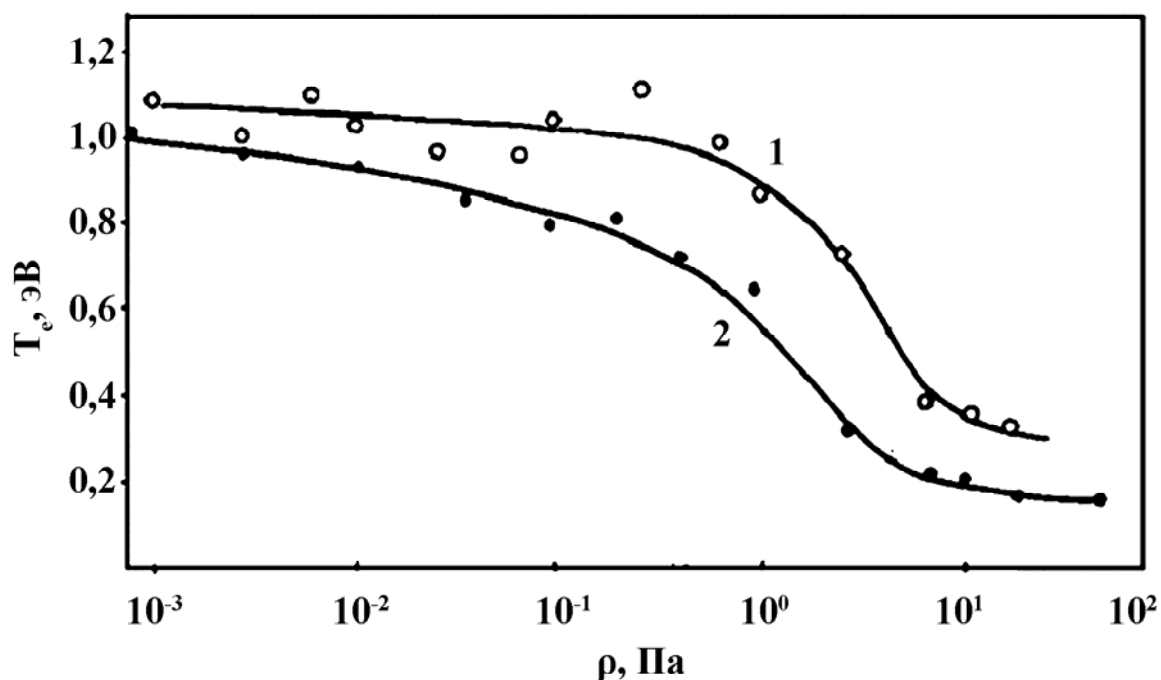


Рис. 2.41. Температура электронов в зависимости от давления азота на разных расстояниях от катода: 1 – 190 мм, 2 – 290 мм

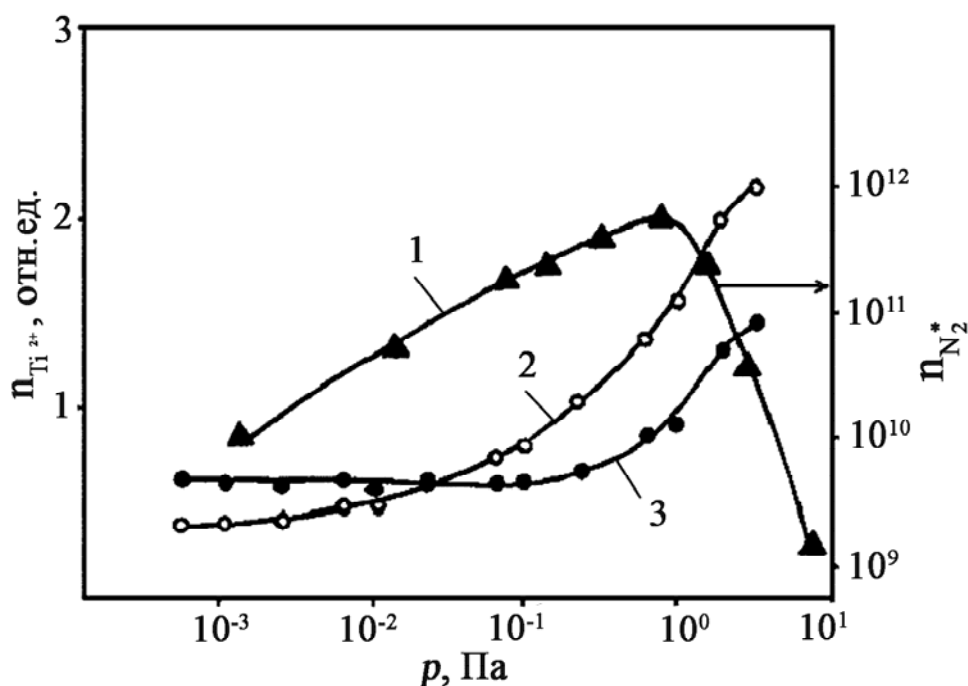
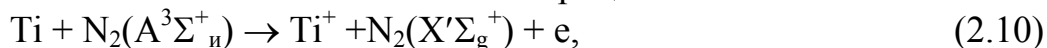


Рис. 2.42. Концентрация ионов Ti^{2+} и возбуждённых молекул азота (1) в состоянии $A^3\Sigma_u^+$ в зависимости от давления аргона (2) и азота (3)

С увеличением давления более 1 Па в плазме, наряду с деионизацией, начинает интенсивно развиваться встречный процесс образования ионов.

В работе [33] сделано предположение, что в области давлений 1...10 Па возможна ионизация атомов титана из-за их столкновений с

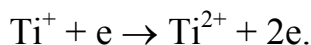
возбужденными молекулами или атомами газа, находящимися в метастабильном состоянии. Например, для азота эффективным каналом образования ионов титана может быть процесс:



а для аргона:



Схема рождения ионов более высоких зарядностей может быть аналогичной, т.е. в результате соударения с возбужденными частицами, хотя при этом не исключаются процессы ионизации электронным ударом:



Атомы и молекулы газов в метастабильных состояниях могут накапливаться в плазменном объёме в большом количестве, поскольку их время жизни на несколько порядков превышает характерное время столкновений частиц в низкотемпературной плазме. Так, время жизни молекул N_2 в метастабильном $\text{A}^3\Sigma_{\text{и}}^+$ -состоянии составляет 1...2 с. Кривая на рис. 2.42 показывает, что концентрация таких молекул в условиях эксперимента оказалась достаточно высокой ($\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ при $p = 1 \text{ Па}$), но при дальнейшем повышении давления газа наблюдается её резкое снижение. Эта кривая получена в результате расчёта с использованием констант скоростей возбуждения, вычисленных на основании известных сечений. Крутой спад концентраций возбужденных молекул азота в состоянии $\text{A}^3\Sigma_{\text{и}}^+$, наблюдаемый в диапазоне давлений $p > 1 \text{ Па}$, связан с увеличением скорости их дезактивации в процессах передачи энергии от молекул газа к частицам титана, находящимся как в виде капель, так и в виде нейтральных атомов или ионов, и вызывает соответствующий рост нейтралов Ti^0 и заряженного компонента (Ti^+ и Ti^{2+}).

Образование метастабильных состояний, в частности ($\text{A}^3\Sigma_{\text{и}}^+$) с энергией 6,22 эВ и $\text{Ar}^3(\text{P}_0)$ или $\text{Ar}^3(\text{P}_2)$ с энергией 11,55 или 11,72 эВ соответственно, может быть реализовано при взаимодействии газовых частиц с поверхностью катода или с частицами в прикатодной области, например с электронами. Кроме того, при возбуждении электронным ударом молекулы в состоянии $\text{A}^3\Sigma_{\text{и}}^+$ являются колебательно возбужденными с высокими степенями возбуждения ($v' = 4 \dots 10$, где v' - колебательное квантовое число). Уже начиная с $v' = 3$ дефект резонанса реакции по формуле (2.10) снижается до значения 0,056 эВ, т.е. этот процесс становится практически резонансным, и сечения ионизации метастабильных атомов могут достигать высоких значений $\sim 10^{-15} \text{ см}^2$.

На различных расстояниях от катода устанавливался электрический зонд, представляющий собой металлический диск

диаметром 100 мм. При подаче на него отрицательного относительно стенок камеры потенциала (-180 В) измеряли зависимость ионного тока от давления газов: азота, аргона и гелия. Сигнал с зонда интерпретировался как суммарный от ионов всех сортов и зарядов, находящихся в данном месте. Результаты этих измерений для $d = 190$ мм приведены на рис. 2.43.

Как видно из рисунка, в диапазоне давлений $p > 1$ Па регистрируются максимумы измеряемых токов, причём наибольшая амплитуда соответствует зондовому сигналу при напуске гелия. На этом же рисунке приведена кривая, характеризующая поведение температуры образца с размерами 20×20 мм, помещенного на таком же расстоянии от катода. Эти измерения выполнены с использованием термопары при напуске гелия. Обращает на себя внимание схожесть поведения графиков зависимостей плотности тока и температуры от давления.

На основании проведенных экспериментов авторам представляется, что в вакуумной дуге имеются два механизма генерации ионов. Один из них непосредственно связан с процессами, происходящими в катодном пятне. Он интенсивно исследуется разными авторами на протяжении многих лет. Второй механизм реализуется при взаимодействии продуктов эрозии, вылетающих из катодного пятна и взаимодействующих с газом.

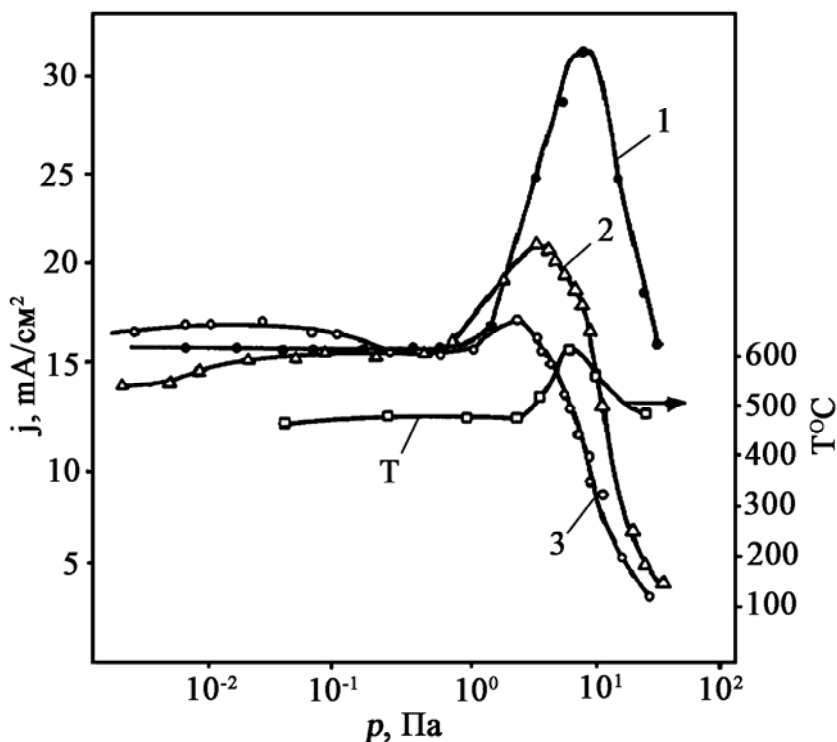


Рис. 2.43. Зависимость плотности ионного тока на зонд и температуры образца от давления различных газов:
1 – гелия; 2 – аргона; 3 – азота

Рассмотрим подробнее этот механизм. Доля капельной фракции в общей эрозии титанового катода может достигать 50 %. Эта фракция,

состоящая из расплавленных капель (от 40 до 0,1 мкм и менее), может служить источником нейтральных атомов титана, если к каплям будет обеспечен подвод дополнительной энергии. Такой канал нагрева обеспечивается с помощью возбуждённых частиц газа, находящихся в метастабильных состояниях. Температура капель при релаксации на их поверхности возбуждённых молекул или атомов газа может существенно повышаться, что приводит к испарению капель. Во многих экспериментах зафиксировано уменьшение числа и размеров капель с увеличением давления газа. Полученные в результате испарения капель атомы титана могут служить источником дополнительных ионов - как по каналу многоступенчатого взаимодействия с электронами, так и при взаимодействии с газовыми молекулами (см. формулу 2.10) или атомами (см. 2.11). Различие в положениях максимумов в зависимостях плотности ионного тока Ti^{2+} от давления для разных газов является, по-видимому, отражением различия скоростей вышеуказанных процессов. Спад выхода ионов титана при больших давлениях объясняется увеличением скорости дезактивации метастабильных состояний, т.е. уменьшением скорости испарения капель, а также рассеянием потока на газовой мишени.

В вакуумной камере на расстоянии 200 мм от катода находился съёмный экран под «плавающим» потенциалом (см. рис. 2.20), расположенный параллельно плоскости катода, с отверстием диаметром 80 мм. При его наличии оптический сигнал от периферийного объёма плазмы не попадал в щель монохроматора. Поскольку капли металла, генерируемые катодным пятном, движутся преимущественно под малыми углами к плоскости катода, можно предположить, что количество капель в плазме по другую сторону экрана ниже, чем при отсутствии экрана. Таким образом, объём плазмы, из которого производится анализ свечения, в этом случае характеризуется меньшим количеством исходного материала – капель для предложенных выше процессов, приводящих к генерации ионов металла в диапазоне давлений газа 1...10 Па.

На рис. 2.44 приведены графики зависимостей для интенсивностей свечения ионов Ti^{2+} , полученных в широком диапазоне давлений азота, напускаемого в разрядный промежуток, как при наличии экрана, так и при его отсутствии.

Оба графика имеют максимумы в интересующем нас диапазоне давлений 1...10 Па, но их амплитуды существенно отличаются. В случае задифрагмированного пучка незначительная генерация ионного компонента титана обеспечивается только с помощью той сравнительно небольшой части капельной фракции, которая движется в приосевой зоне плазменного потока.

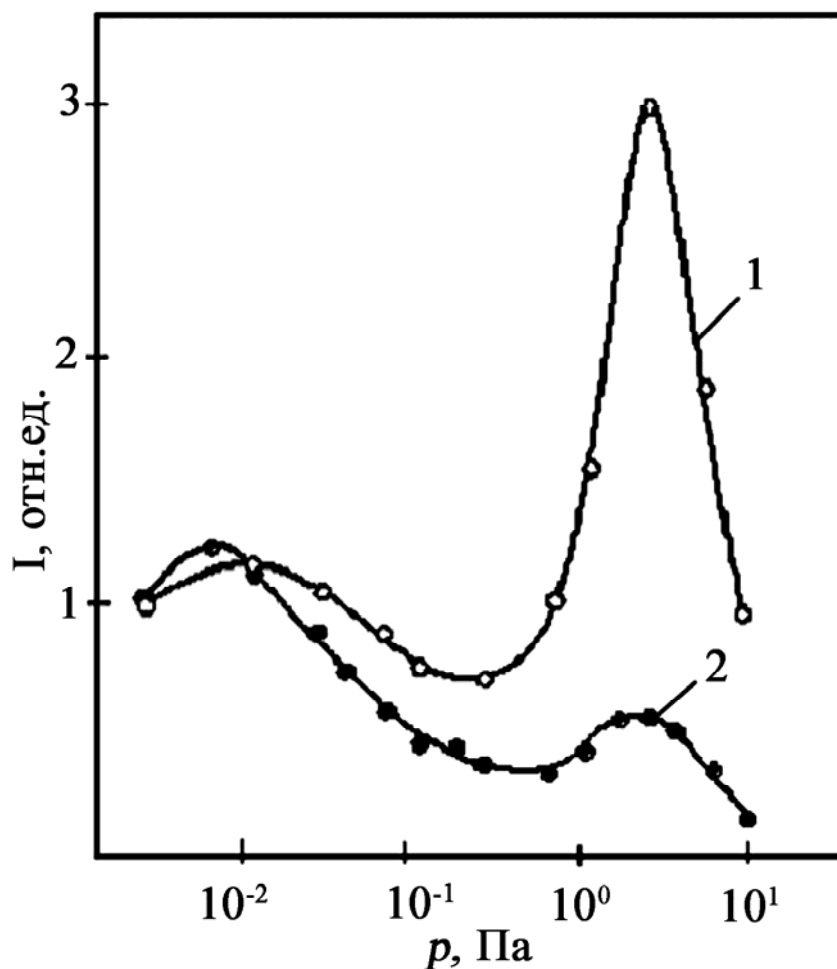


Рис. 2.44. Зависимость интенсивности линий ($\lambda = 256,3$ нм) от давления азота со съёмным экраном (1) Ti III и без него (2)

Интересно сравнить результаты, связанные с прохождением плазмы через плоскую диафрагму, с аналогичными результатами, когда генерируемый катодным пятном поток плазмы проходит через анод с фокусирующим соленоидом [35]. При этом анод представляет собой цилиндрическую трубу из немагнитной стали с внутренним диаметром 180 мм и длиной 240 мм, снаружи от которой располагается соленоид. В таком варианте независимо от наличия магнитного поля соленоида характер изменения интенсивности свечения ионов Ti^{2+} с ростом давления имел вид спадающей кривой, и в диапазоне давления 1...10 Па свечение практически не регистрировалось.

В работе [36] описан предполагаемый механизм синтеза соединений (в частности TiN) на поверхности подложки при вакуумно-дуговом осаждении в диапазоне давлений рабочего газа (N_2) до 1 Па. При этом вопрос о возможности плазмохимического синтеза в реакционном объёме, т.е. вне подложки, не рассматривался. Тем не менее вероятность протекания реакций металл + газ в объёме возрастает с увеличением давления напускаемого газа. При давлениях $p > 1$ Па на

внутренних поверхностях вакуумной камеры осаждается полидисперсная пыль с незначительной адгезией к этим поверхностям. Рентгеноструктурный анализ образцов, приготовленных из этой пыли, демонстрирует наличие фазы TiN. Можно предположить, что полидисперсная пыль образуется в плазменном объёме согласно механизмам, описанным в [36]. Авторы этой работы отмечают три этапа роста полидисперсных пылевых частиц. Сначала до размеров ~10 нм идёт равномерный рост этих частиц, затем – коагуляция – быстрое увеличение скорости роста пылевых частиц, вызванное увеличением вероятности соударений между частицами. На третьем этапе рост частиц осуществляется за счёт осаждения из газовой фазы. На подложке при отрицательном потенциале пыль не осаждается, видимо, вследствие кулоновского отталкивания. При этом наблюдается существенное снижение скорости осаждения покрытия на подложку.

2.3. Процессы на подложке

Процессы, происходящие на подложке, имеют решающее значение в технологиях синтеза соединений. Они непосредственно влияют на свойства покрытий, осаждаемых на её поверхности.

Процессы взаимодействия ионов с поверхностью подложки как при её ионной очистке, так и при осаждении покрытий многократно исследованы и описаны в литературе, поэтому в данном разделе рассматриваются только некоторые их особенности применительно к нанесению вакуумно-дуговых покрытий, которые мало освещались ранее.

Характер взаимодействия плазмы с материалом подложки определяется энергией ионов и плотностью их потока при прочих равных условиях. Энергия ионов, бомбардирующих подложку, состоит из их начальной энергии и энергии, приобретённой в дебаевском слое, примыкающем к подложке, при приложении к ней отрицательного потенциала:

$$E_i = E_0 + eZU_{\text{п}},$$

где E_i – энергия иона; E_0 – начальная энергия; Z – кратность заряда иона; $U_{\text{п}}$ – потенциал подложки.

На рис. 2.45 приведены зависимости скорости осаждения (распыления) от потенциала подложки при взаимодействии с поверхностью подложки плазменных потоков хрома 1, молибдена 2, циркония 3 и титана 4 [30]. В области малых энергий ионов преобладает процесс конденсации; с увеличением энергии возрастает роль распыления. При определённых значениях энергии ионов скорости процессов конденсации и распыления становятся равными.

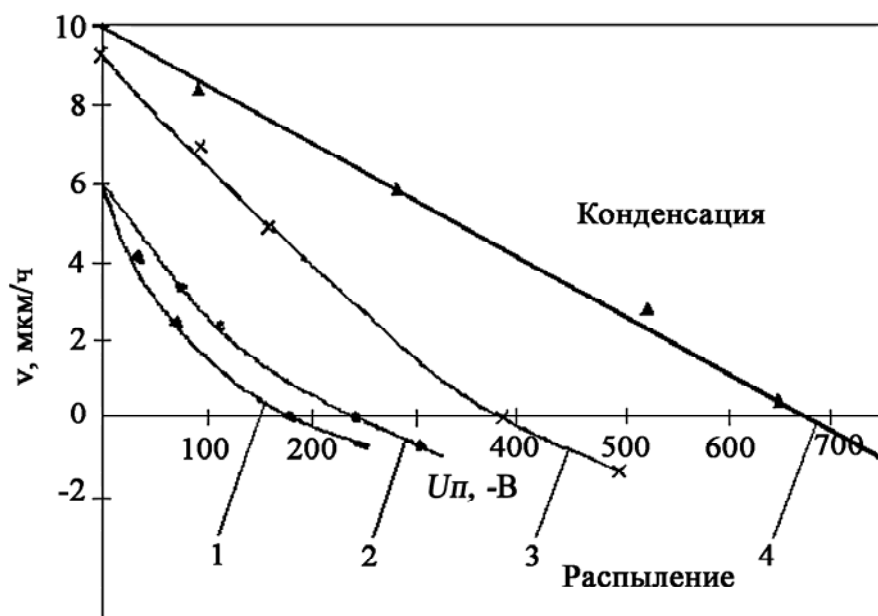


Рис. 2.45. Зависимость скорости осаждения (распыления) от потенциала подложки при взаимодействии с потоками плазмы хрома (1), молибдена (2), циркония (3) и титана (4). Материал подложки сталь 30, давление азота - $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па [30]

Значение потенциала, при котором процессы конденсации и распыления уравниваются, определяется в основном природой испаряемого материала. При увеличении значения потенциала подложки происходит распыление осаждающихся частиц и ее материала. При этом удаляются атомы подложки, слабо связанные с ней, различные загрязнения, повышается температура подложки, особенно в её поверхностных слоях. Происходит радиационно-стимулированная диффузия осаждаемого вещества в подложку. Его атомы, обладая избыточной энергией, мигрируют по поверхности подложки, задерживаясь у её различных дефектов структуры, заполняя микротрещины, что, в свою очередь, способствует повышению прочности подложки. В частности, бомбардировка пластин из твёрдых сплавов ионами хрома и титана в высоком вакууме при потенциале 1000 В в течение нескольких минут увеличивает их среднюю прочность на изгиб на 10...15 % и снижает вариационные разбросы прочности на 40...80 % [37]. При последующем нанесении покрытия образуется диффузионная зона шириной до 2...2,5 мкм. Такая обработка обеспечивает высокую адгезию покрытия к подложке, достигающую 20...25 МПа, которая, в свою очередь, обеспечивает возможность закалки стальных изделий с вакуумно-дуговыми покрытиями без потери физико-механических характеристик последних [38].

С повышением давления газа снижается количество и кратность заряда ионов металла, и следовательно, интенсивность распыления. Ещё

больше снижается скорость распыления при напуске химически активного газа, образующего соединения с испаряемым металлом. При испарении титана с повышением давления азота на подложке образуется твёрдое покрытие из нитрида титана, более устойчивое к распылению, чем титан, и «равновесный» потенциал сдвигается в сторону увеличения.

На рис. 2.46 показаны графики изменения скорости осаждения (распыления) покрытий на поверхности подложки в зависимости от ее потенциала при испарении титана и давлениях азота $2,66 \cdot 10^{-3}$; $2,66 \cdot 10^{-2}$ и $9,3 \cdot 10^{-2}$ Па. Видно, что при потенциале 1000 В, который обычно применяется в промышленных вакуумно-дуговых установках, для обеспечения качественной очистки подложки бомбардировкой ионами титана давление остаточного газа не должно превышать порядка $(2,66 \dots 4) \cdot 10^{-3}$ Па. В противном случае на её поверхности осаждается покрытие из нитрида титана, которое замуровывает оставшиеся загрязнения, и адгезия будет далека от оптимальной. Для других металлов, обладающих большей распыляющей способностью и менее прочными соединениями (например, молибдена), допустимое давление, по-видимому, может быть несколько большим.

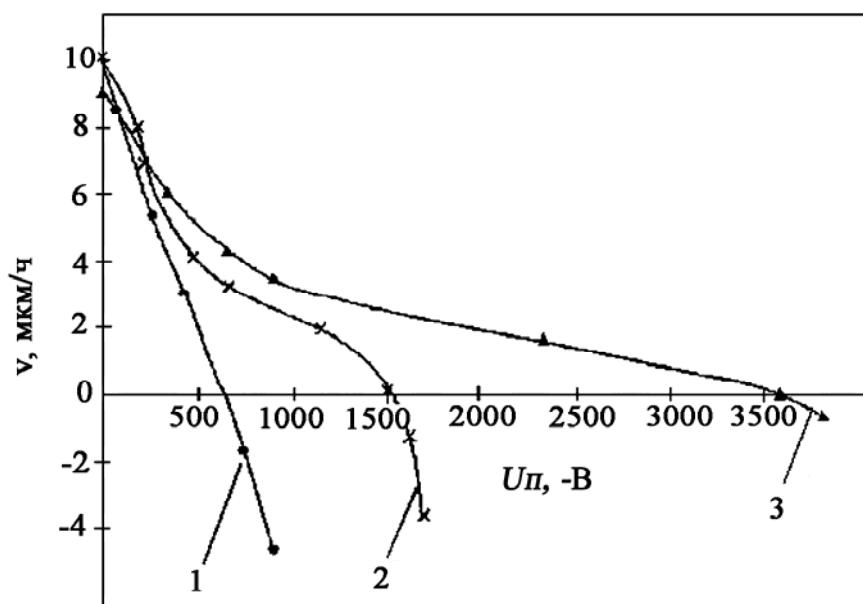


Рис. 2.46. Изменение скорости конденсации титановой плазмы от потенциала подложки при давлении азота $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па (1), $2,66 \cdot 10^{-2}$ Па (2) и $9,3 \cdot 10^{-2}$ Па (3) [30]

В начале очистки подложки ионной бомбардировкой на её поверхности обычно появляются катодные пятна вследствие возникновения микродуговых разрядов между подложкой и корпусом камеры. Катодные пятна этих разрядов имеют ту же природу, что и катодные пятна на катоде дугового испарителя, и, оставляя эрозионный след, они повреждают поверхность подложки. Их инициируют

источники локальных газовыделений (ворсинки, остатки промывающих жидкостей или смазки и др.), диэлектрические плёнки, окислы, крупинки шаржированного абразивного материала и другие источники неконтролируемого загрязнения поверхности подложки. Возникновению катодных пятен способствует увеличение плотности плазмы непосредственно у подложки [.....]. В частности, концентрация электронов у подложки уже на расстоянии 0,5 см от неё возрастает почти на порядок даже в высоком вакууме (см. рис. 2.34). Вероятность появления и устойчивость существования катодных пятен увеличивается с увеличением давления в камере, т.е. частота их появления и длительность при давлениях $\sim 10^{-2}$ Па значительно выше, чем при давлениях $\sim 10^{-3}$ Па. Борьба с ними проводится на уровне решений в электрической схеме установок (кратковременные отключения блока ионной очистки, включение в цепь подложки колебательных контуров и др.), однако эти меры полностью их не устраняют. Наиболее надёжным способом борьбы с микродугами является применение высокого потенциала на подложке в виде коротких импульсов длительностью в несколько микросекунд с такими же паузами. За время импульса катодное пятно не успевает развиться и повредить подложку, но источник его появления может быть устранён. Подобные системы применяются для предотвращения дуговых разрядов при азотировании в тлеющем разряде.

Технологические методы борьбы с микродугами предусматривают тщательную промывку изделий (подложек), их прогрев, желательно вместе с подложкодержателем, перед загрузкой в камеру. Ионную очистку необходимо начинать при давлении $\sim 10^{-3}$ Па, сначала короткими импульсами с паузами, достаточными для обеспечения откачки выделяющихся газов и поддержания высокого вакуума.

После очистки ионной бомбардировкой и одновременного прогрева подложки до необходимой температуры (обычно в течение нескольких минут) отрицательный потенциал на подложке снижают до значений, оптимальных для каждого вида покрытий, и производят их осаждение. Для чистых металлов это обычно несколько десятков вольт (20...50), для соединений – до 250 В и более.

Это обеспечивает бомбардировку конденсата ионами осаждающегося металла. В покрытия при бомбардировке во время роста собственными частицами с энергиями более 10 эВ формируются напряжения сжатия. При деформации сжатия в плоскости плёнки в направлении роста развиваются напряжения растяжения, приводящие к ориентированному росту в этом направлении кристаллитов с наибольшим периодом решётки [39]. Частицы, бомбардирующие покрытие в процессе его роста, с одной стороны, повышают подвижность поверхностных атомов, с другой, – создают в

приповерхностных слоях радиационные дефекты. При определённых условиях последнее приводит к ориентированному росту кристаллитов с расположением плотноупакованных плоскостей по отношению к пучку ускоренных частиц, допускающим максимальное каналирование и таким образом уменьшающим удельную энергию дефектообразования на единицу объёма конденсата. Для каждой температуры и типа соединений существует определённый интервал энергий осаждаемых частиц, в котором взаимоконкурирующие процессы зарождения, поверхностной подвижности и «залечивания» радиационных дефектов приводят к наиболее совершенной структуре роста [39]. Этим можно объяснить и столбчатую структуру вакуумно-дуговых конденсатов и оптимальное значение потенциала подложки для каждого соединения.

Более подробно некоторые общие процессы, происходящие на подложке при ионной бомбардировке конденсата, достаточно широко описаны в литературе.

Обычно в процессе нанесения вакуумно-дуговых покрытий температура подложки поддерживается регулированием потенциала подложки. Например, при осаждении покрытий TiN отрицательный потенциал подложки составляет 150...220 В, при осаждении металлических покрытий – 20...50 В (в зависимости от вида металла).

Иногда при большой массе обрабатываемых изделий их нагрев ионной бомбардировкой недостаточен, а увеличение потенциала подложки нежелательно из-за распыления покрытия. В таких случаях обычно нагрев изделий производят от постороннего источника тепла, что усложняет оборудование. Одним из способов нагрева изделий может быть подача на подложку знакопеременного (50 Гц) потенциала с различной амплитудой положительных и отрицательных импульсов.. В таком случае при отрицательном потенциале формируется необходимая структура покрытия; при положительном - изделия служат анодом и нагреваются электронами при токах в несколько десятков ампер. Регулируя длительность и амплитуду этих потенциалов, можно управлять температурой и свойствами покрытий. В частности, при осаждении легкоплавких металлов появляется возможность расплавлять капли на поверхности покрытий, (например, при осаждении алюминия), снижая таким образом пористость последних.

2.4. Процессы на аноде

Процессы на аноде играют второстепенную роль по сравнению с процессами на катоде. Анодным падением потенциала называют разность потенциалов между концом невозмущённого анодными явлениями положительного столба плазмы и анодом. Анодное падение напряжения по отношению к плазме может быть положительным или отрицательным. Положительное падение возникает в условиях, когда подвод электронов к аноду затруднён, например при малых размерах

анода. Если анод обладает большой поверхностью соприкосновения с плазмой, то возникает отрицательное анодное падение потенциала, обычно в несколько вольт. В этом случае к аноду движутся и электроны, и ионы, т.е. ионный ток имеет направление, противоположное направлению ионов в положительном столбе. Обеспечивают анодный ток в основном электроны, доля ионов составляет менее 1 % [40]. Все процессы в анодной области, которые увеличивают генерацию положительных ионов, ведут к увеличению концентрации заряженных частиц и, следовательно, к уменьшению положительного или образованию отрицательного анодного падения. В частности, увеличение давления азота и при этом увеличение концентрации ионов титана и азота [30] способствуют созданию отрицательного анодного падения потенциала.

Энергия, которая расходуется в вакуумной дуге, выделяется примерно поровну на аноде и катоде, часть её расходуется в межэлектродном пространстве, которая затем передается аноду. Поэтому требуется достаточно интенсивное охлаждение катода и анода для поддержания их в рабочем состоянии.

Как видно из разд. 2.1, температура катода должна быть на уровне минимально возможной, скорее всего, комнатной, как это и соответствует вакуумно-дуговому разряду с холодным катодом.

Температура анода может быть различной. Если уменьшить размеры анода и снизить интенсивность его охлаждения, то его температура существенно увеличивается, вплоть до плавления и испарения, например, с целью нанесения покрытий из материала анода.

Если температура анода составляет несколько сотен градусов Цельсия, то на нем осаждается достаточно плотное покрытие. Адгезия покрытия к поверхности анода становится относительно высокой, хотя заметное диффузионное взаимодействие между ними при этих условиях отсутствует. В присутствии реакционных газов на аноде осаждаются покрытия из соединений испаряемых металлов с этими газами. Например, при испарении титана в присутствии азота на аноде с температурой около 500 °С осаждается покрытие из нитрида титана с микротвёрдостью 20...24 ГПа. Однако износостойкость таких покрытий примерно вдвое ниже, чем покрытий TiN, полученных при отрицательном потенциале на подложке.

Если температура анода находится на уровне комнатной, что обычно бывает, когда вакуумная камера установки, являющаяся анодом, охлаждается водой, на нём осаждаются покрытия хрупкие, пористые и напряжённые, особенно при осаждении тугоплавких металлов и их соединений. В последнем случае нередко самопроизвольные растрескивания покрытий с образованием полидисперсной пыли.

Полидисперсная пыль также образуется в межэлектродном пространстве в процессе осаждения покрытий при давлениях газа более 0,6 Па. Эта пыль осаждается внутри камеры и сорбционно очень активна. При напуске атмосферного воздуха пористые покрытия и пыль насыщаются влагой и кислородом. При последующей откачке вакуумной камеры время откачки увеличивается, стенки камеры являются фоновыми источниками загрязнений для технологических газов. Особенно нежелательной является разгерметизация вакуумной камеры при температуре стенок 8...10 °С (например, охлаждённых очень холодной водой), когда при напуске влажного атмосферного воздуха на её внутренних поверхностях конденсируются капли воды. При последующей откачке эти капли замерзают, могут сохраняться до достижения давления 10^{-3} Па и интенсивно испаряются при включении вакуумно-дуговых испарителей, загрязняя вакуумный объём. Поэтому технологически правильно перед разгерметизацией камеры, в процессе её перезагрузки и в начальной стадии откачки, поддерживать температуру стенок камеры (в том числе и деталей испарителей) на уровне 60...80 °С, а при вскрытии напускать в камеру сухой технологический газ (азот).

При нанесении на изделия покрытий из окислов, которые обычно являются диэлектриками (например, окислы алюминия или титана), анод покрывается изоляционной пленкой, и дуговой разряд прекращается. Это же может произойти и после нанесения покрытий из алюминия, когда его плёнка на аноде окисляется атмосферным кислородом при вскрытии камеры. Существуют различные способы сохранения проводимости всей поверхности анода или её части, но в данной книге они не рассматриваются.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.Г. Кесаев. Катодные процессы электрической дуги. М.: «Наука», 1968, 244с.
2. B. Juttner, V.F. Puchkarev, E. Hantzsch, I. Beilis. Cathode Spots // Handbook of Vacuum Arc Science and d Technology, R.L. Boxman, P. Martin, D. Sanders (editors), Noyes Publications (Park Ridge, NJ), 1995, p. 73 – 281.
3. Г.А. Месяц. Эктоны в вакуумном дуговом разряде: пробой искра, дуга. М.: «Наука», 2000, 424 с.
4. А.М. Зимин, В.А. Иванов, Б. Юттнер. Динамика катодных пятен на поверхности бериллия в дуговом вакуумном разряде // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез». 2001, в. 2, с. 44 – 50.
5. B. Juttner and I. Kleberg. The Retrograde Motion of Arc Cathode Spots in Vacuum // J.Phys. D: Applied .Phys. 2000, v. 33, p. 2025 – 2036.

6. Н.М. Зыкова, В.В. Канцель, В.И. Раховский, И.Ф. Селиверстова, А.П. Устимец. Динамика развития катодной и анодной областей электрической дуги // ЖТФ. 1970, № 11, с. 2361 – 2367.

7. S.K. Sethuraman and M.R. Barrault. Study of the Motion of Vacuum Arcs in High Magnetic Field // J. Nucl. Materials. 1980, v. 93-94, p. 791 – 798.

8. S.K. Sethuraman, P.A. Chatterton, M.R. Barrault. A study of the erosion rate of vacuum arcs in a transverse magnetic field // J. Nuclear Materials. 1982, v. 111 – 112, p. 510 – 516.

9. M.G. Drouet. The Physics of the Retrograde Motion of the Electric Arc // Japanese Journal of Applied Physics. 1981, v. 20, N 6, p.1027 – 1036.

10. D.Y. Fang, A. Nurnberg, U.H. Bauder, R. Behrisch. Arc velocity and erosion for stainless steel and aluminum cathodes // J. Nucl. Materials. 1982, v. 111 – 112, p. 517 – 521.

11. I.L. Musukin. Time-resolved investigations of the accelerated electron flow from the cathode region of a vacuum arc //IEEE Trans. on Plasma Sci. 2005, v. 33, N 5, p. 1560 – 1563.

12. S.A. Popov, D.I. Proskurovsky, A.V. Batrakov. Formation of accelerated electron flows in a low-current pulsed vacuum discharge //Proc. 19th Int. Symp. on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, Xi'an. 2000, p. 252 – 255.

13. V.I. Baryshev and V.L. Paperny. On electron temperature in the cathode plasma of a pulse vacuum discharge //J. Phys. D: Appl. Phys. 1995, v. 28, p. 2519 – 2521.

14. N. Vogel. X-ray radiation from cathode spot fragments in laser-induced vacuum discharges //IEEE Trans. on Plasma Sci. 1999, v. 27, N 4, p. 864 – 871.

15. А.А. Андреев. Физическая электронно-магнитная модель катодного пятна вакуумной дуги //Вісник харківського національного університету, сер. Фізична «ядра, частинки, поля», 2007, № 763, вип. 1 (33), с. 32 – 40.

16. G. Martin. Halo Currents in a Circular Tokamak: Measurements on TORE-SUPRA // 26 EPS Conf. on Contr. Fusion and Plasma Physics, Maastricht, 1999, ECA, v.231, p. 969 – 972.

17. A. Batrakov, S. Popov, N. Vogel, B. Juttner, D Proskurovsky. Plasma parameters of an arc cathode spot at the low-current vacuum discharge //IEEE Trans. on Plasma Sci. 2005, v. 31, N 5, p. 817 – 821.

18. I.I. Beilis. Nature of high-energy ions in the cathode plasma jet of a vacuum arc with high rate of current rise //Appl. Phys. Lett. 2004, v. 85, N 14, p. 2739 – 2740.

19. N.V. Astrakhantsev. V.I. Krasov, V.L. Paperny. Ion acceleration in a pulse vacuum discharge //J. Phys. D: Appl. Phys. 1995, v. 28, N 12, p. 2514 – 2518.

20. И.И. Аксёнов, В.Г. Брень, И.И. Коновалов, Е.Е. Кудрявцева, В.Г. Падалка, Ю.А. Сысоев, В.М. Хороших. Исследование плазмы стационарного вакуумного разряда. II. Влияние температуры катода // Теплофизика высоких температур. 1983, т. 21, № 4, с. 646 – 651.
21. V.A. Ivanov, B. Juttner, H. Pursh. Time-resolved measurements of the parameters of arc cathode plasmas in vacuum //IEEE Trans.Plasma. Sci. PS-13, 1985, p.334 – 336.
22. R.M.St. John, J.G. Winans. Motion of Arc Cathode in a Magnetic Field // Phys. Rev. 1954, v. 94, № 5, p. 1097 – 1102.
23. А.А. Плютто, В.Н. Рыжков, А.Т. Капин. Высокоскоростные потоки вакуумных дуг //ЖЭТФ. 1964, т. 47, в. 8, с. 494 – 507.
24. G.W. Kimblin. Erosion and ionization in the cathode spot regions of vacuum arcs //J. Appl. Phys. 1973, v. 44, № 7, p. 3074 – 3081.
25. J.G. Brown, H. Shiraishi. Cathode erosion rates in vacuum-arc discharges //IEEE Trans. Plasma Sci. 1990, v. 18, № 1, p. 170 – 171.
26. T. Utsumi. Measurement of cathode spot temperature in vacuum arcs //Appl.Phys. Lett. 1971, v. 8, № 6, p. 218 – 220.
27. A.W. Nurnberg, D.Y. Fang, U.H. Bauder. Temperature dependence of the erosion of Al and TiC by vacuum arcs in a magnetic field //J. Nucl. Materials. 1981, 103 & 104, p. 305 – 308.
28. И.И. Аксёнов, И.И. Коновалов, В.Г. Падалка, В.М. Хороших, В.Г. Брень. Исследование эрозии катода стационарной вакуумной дуги: Препринт ХФТИ 84 – 6. М.: ЦНИИАтоминформ, 1984, 23 с.
29. N.S. Lomino, V.D. Ovcharenko, A.A. Andreev. On the Mechanism of Vacuum-Arc Plasma Activation in the Pressure Range 1–10 Pa //IEEE Trans. on Plasma Science. 2005, v. 33, No 5, p. 1626 – 1630.
30. И.И. Аксёнов, А.А. Андреев, В.Г. Брень, И.В. Гаврилко, Е.Е. Кудрявцева, В.В. Кунченко, В.В. Локошко, Ю.Т. Мирошниченко, В.Г. Падалка, А.А. Романов, Л.И. Сопрыкин, В.Е. Стрельницкий, В.Т. Толок, В.М. Хороших, А.М. Чикрызов. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) //Украинский физический журнал. 1979, т. 24, № 4, с.515 – 525.
31. Н.С. Ломино, В.Д. Овчаренко, Г.Н. Полякова, А.А. Андреев, В.М. Шулаев. Межэлектродная плазма вакуумной дуги в атмосфере азота // Сб. докл. 5-го Международного симпозиума «Вакуумные технологии и оборудование», Харьков, 2002, с. 202 – 222.
32. US pat. № 4512867. Method and Apparatus for Controlling Plasma Generation in Vapor Deposition / A.A. Andreev, A.A. Romanov. 1985.
33. И.И. Демиденко, Н.С. Ломино, В.Д. Овчаренко, В.Г. Падалка, Г.Н. Полякова. Исследование состояния титановой плазмы //Химия высоких энергий. 1986, т. XX, в. 6, с. 538–540.

34. А.Ф. Рогозин, Л.Ю. Русин. Молекулярно-пучковая диагностика потока химически активной плазмы стационарного дугового разряда. Влияние добавок аргона и азота на ионную компоненту титановой плазмы //Химическая физика. 1987, т. 6, № 1, с. 45–51.
35. И.И. Аксёнов, В.Г. Падалка, В.Т. Толок, В.М. Хороших. Исследование движения потока плазмы вакуумной дуги в линейной протяжённой плазмооптической системе //Физика плазмы. 1980, т. 6, в. 4, с. 918–924.
36. М.А. Олеванов, Ю.А. Манкелевич, Т.В. Рахимова. Скорость коагуляции пылевых частиц в низкотемпературной плазме //ЖТФ. 2003, т. 73, в. 10, с. 51 – 60.
37. А.С. Верещака, И.П. Третьяков. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: «Машиностроение», 1986, 192 с.
38. А.А. Андреев, В.В. Кунченко, В.М. Шулаев, К.М. Китаевский, А.Н. Челомбитко. Исследование многослойных вакуумно-дуговых износостойких покрытий, подвергнутых термообработке //Сб. докл. Межд. научно-техн. конф. «Плёнки-2000», МИРЭА, М., с.206 – 209.
39. О.В. Соболев. Об общности структуры ионно-плазменных конденсатов фаз внедрения со слоистой упаковкой атомов //Сб. докл. Межд. симп. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов» (ОТТОМ-5). Харьков, 2004, ч. 2, с. 241 – 246.
40. В.Л. Грановский. Электрический ток в газах. Установившийся ток. М.: «Наука», 1971, 543 с.
41. Андерсен Х., Гай Х. Измерение коэффициента распыления // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. М.: «Мир», 1984, с. 194-280.
42. И.И. Аксёнов, Е.Е. Кудрявцева, В.В. Кунченко и др. Исследование давления газа в объеме на параметры капельной фазы эрозии катода стационарной вакуумной дуги // М.: ЦНИИАтоминформ, 1984, 17 с.

Глава 3

ВАКУУМНО-ДУГОВЫЕ ИСПАРИТЕЛИ (ПЛАЗМЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ)

3.1. Введение

Исторически вакуумно-дуговые плазменные источники при их использовании для прикладных целей (в дуговых вакуумных насосах, при упрочнении инструментов и деталей машин и т.п.) получили название вакуумно-дуговых испарителей в соответствии с их функциями. Для физиков они оставались плазменными источниками. Эти термины равноправны и оба будут применяться в книге.

Несмотря на огромное количество (несколько тысяч) вакуумно-дуговых установок, которые работали на машиностроительных заводах СССР, литература, касающаяся их устройства, практически отсутствует. Сведения о вакуумно-дуговых плазменных источниках рассеяны в виде статей в научно-технических журналах и не систематизированы для цельного восприятия. Эта глава дает обобщённые сведения об устройстве, принципах конструирования и конструкциях применяемых в настоящее время вакуумно-дуговых испарителей.

3.2. Основные требования к вакуумно-дуговым испарителям и пути их выполнения

Конструкция испарителя должна удовлетворять следующим требованиям:

- надёжный запуск и поддержание дугового разряда в широком диапазоне токов;
- локализация КП на испаряемой поверхности катода;
- оптимальная диаграмма направленности плазменных потоков;
- минимальные количество и размеры капель в потоках плазмы;
- максимальный коэффициент использования материала катода (отношение веса отработанного катода к весу исходного);
- достаточный запас испаряемого материала, определяемый начальными размерами катода;
- возможность удобной и быстрой замены катодов.

Для удовлетворения этих требований при создании испарителя необходимо учитывать следующие закономерности существования и перемещения КП по испаряемой поверхности [1]:

1) При отсутствии внешних магнитных полей КП движутся в направлении токоподвода к катоду под влиянием магнитного поля тока, протекающего по катоду, и локализуются у токоподвода. Скорость их перемещения растет с увеличением плотности тока разряда, протекающего по катоду.

2) При наличии внешнего магнитного поля КП перемещаются:

- в сторону, противоположную предписываемой правилом Ампера (обратное движение КП) при тангенциальном (параллельном поверхности катода) магнитном поле;

- в сторону острого угла, образованного силовыми магнитными линиями и поверхностью катода (так называемое правило острого угла), одновременно с обратным движением.

3) При существовании на поверхности катода или в непосредственной близости от него градиента давления газа (например, в случае локальной течи через сквозные поры в катоде, испарения остатков смазки или наличия другого источника газовыделений у катода) КП всегда перемещаются в направлении повышенного градиента.

4) Если катод состоит из нескольких материалов с разными катодными падениями напряжения (составной или мозаичный катод), КП локализуются преимущественно на материале с меньшим падением.

5) КП движутся по катоду к местам, расположенным наиболее близко к аноду.

6) На поверхности катода КП локализуются на участках, имеющих окислы, тонкие диэлектрические плёнки и различные загрязнения.

7) Количество и размеры капель в плазменной струе увеличиваются с ростом протекающего через катодное пятно тока. Поэтому если необходимо снизить количество и размер капель, конструкция испарителя должна обеспечивать условия, при которых существует минимально возможный ток, протекающий через катодное пятно.

8) Количество и размеры капель уменьшаются при увеличении скорости перемещения КП.

9) Количество и размеры капель увеличиваются с повышением температуры испаряемой поверхности.

Рассмотрим некоторые варианты применения этих правил для управления катодным пятном - с целью его удержания на испаряемой поверхности, стабилизации разряда и обеспечения необходимых характеристик плазменного потока (диаграммы направленности, количества капельной фазы и т.п.).

При отсутствии внешних магнитных полей направление движения КП совпадает с направлением тока разряда, протекающего по катоду, из-за влияния магнитного поля этого тока [1], и этот факт можно использовать для удержания КП на испаряемой поверхности катода. При наличии по периметру испаряемой поверхности катода выступа (рис. 3.1) при попадании КП на его внутреннюю стенку суммарное магнитное поле (поле тока в катоде и собственное магнитное поле КП) со стороны торца катода будет максимально, и в соответствии с

принципом максимума магнитного поля, сформулированным И.Г. Кесаевым, оно будет возвращаться на испаряемую поверхность [2].

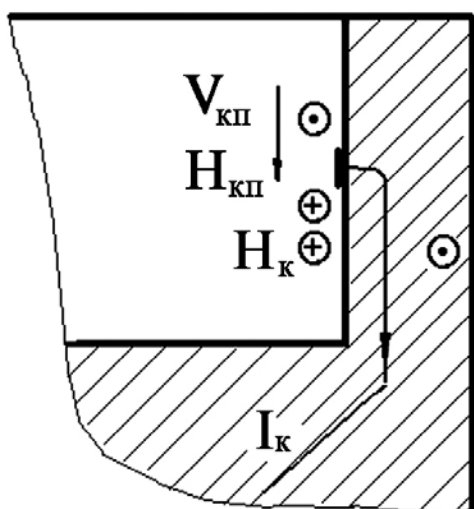


Рис. 3.1. Схема перемещения КП на внутренней стенке выступа на периферии испаряемой поверхности катода. $H_{КП}$ – собственное поле катодного пятна; $I_к$ – ток разряда, протекающий по выступу; $H_к$ – магнитное поле этого тока; $V_{КП}$ – направление движения КП [1]

При дальнейшей эрозии катода такой выступ поддерживается автоматически с помощью этого же механизма, т.е. форма испаряемой поверхности становится «корытообразной». Обычно высота выступа 1,5...2 мм является достаточной для существенного уменьшения вероятности ухода КП на боковую поверхность катода.

Стабилизирующая функция выступа существенно усиливается в присутствии внешнего расходящегося (осесимметричного) магнитного поля. В таком случае КП на внутренней стенке выступа подвергается воздействию двух факторов, возвращающих его на испаряемую поверхность. Это - собственное магнитное поле тока, протекающего по выступу, и острый угол между магнитными силовыми линиями внешнего поля и поверхностью стенки выступа (рис. 3.2).

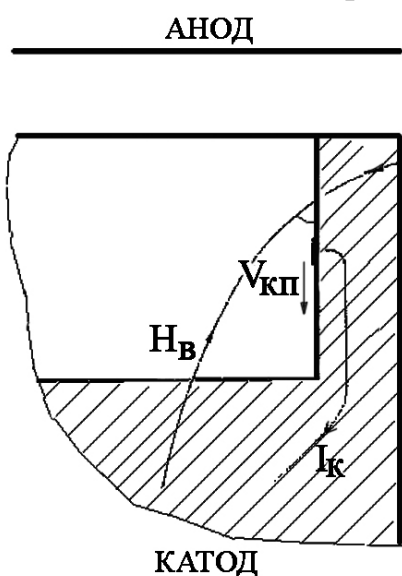


Рис. 3.2. Схема движения КП на внутренней стенке выступа на периферии катода в присутствии внешнего магнитного поля.

$V_{КП}$ – направление движения КП; $H_в$ – внешнее магнитное поле; $I_к$ – ток разряда, протекающий по выступу [1]

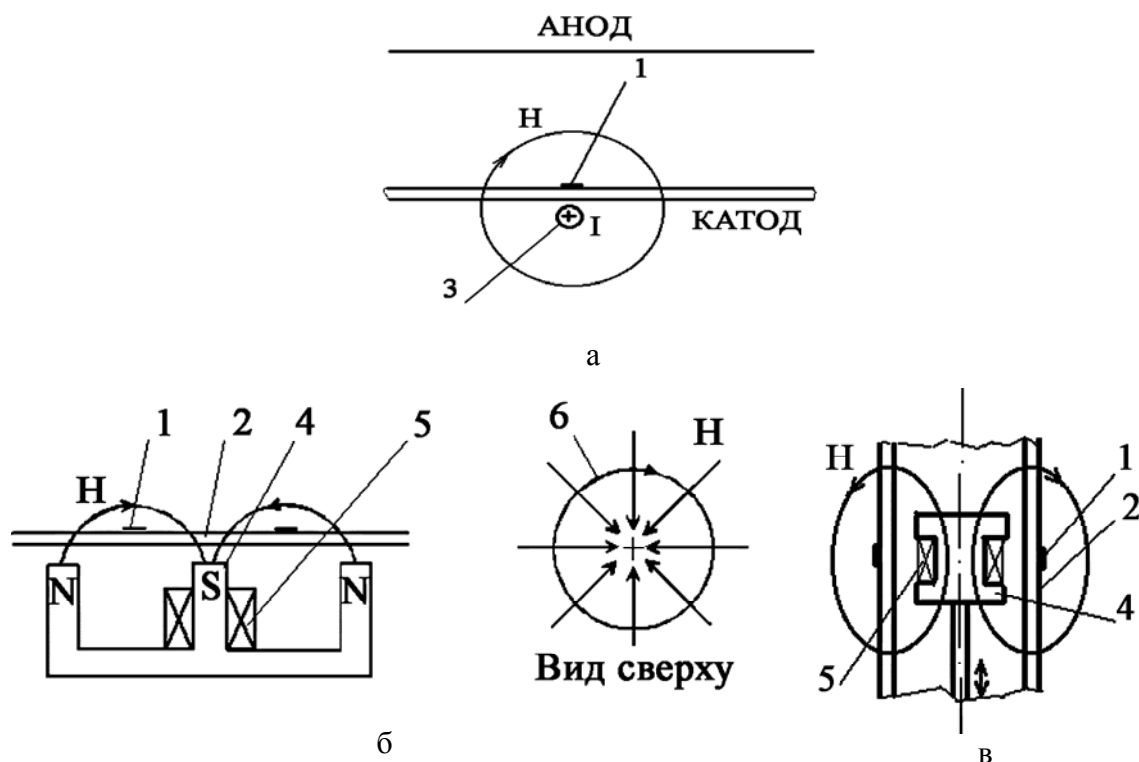


Рис. 3.3. Схема движения КП в магнитном поле с арочной конфигурацией: а, б – на плоском катоде; в – на круглом катоде; 1 – катодное пятно; 2 – катод; 3 – проводник с током; 4 – магнитопровод; 5 – соленоид; 6 – траектория движения катодного пятна

Оба эти фактора действуют на КП, смещая его в направлении испаряемой поверхности, препятствуют его уходу на боковую поверхность и таким образом стабилизируют разряд.

Одним из удобных способов управления КП является использование магнитного поля арочной конфигурации, которое может быть создано размещением проводника с током или постоянного магнита под испаряемой поверхностью (рис. 3.3) [3-5].

При такой конфигурации магнитного поля КП находится под аркой поля согласно правилу «острого угла», двигаясь при этом по катоду под действием тангенциальной составляющей этого поля. Магнитное поле ограничивает величину отклонений КП от основного (обратного) направления движения в диапазоне изменения магнитного поля 5...50 мТл. При этом скорость движения КП возрастает от 4 до 40 м/с (на катоде из титана). При дальнейшем увеличении магнитного поля вплоть до 400 мТл скорость КП возрастает, но величина отклонений не уменьшается [5]. С увеличением тока разряда, особенно при появлении двух и более пятен, из-за их взаимного расталкивания КП могут выйти из-под арки поля. В таких случаях оно под арку не возвращается. Объяснить это явление можно следующим образом.

Увеличение разрядного тока приводит к появлению нескольких катодных пятен, которые имеют тенденцию отталкиваться друг от друга. Если в результате расталкивания катодное пятно уйдет из-под арочного магнитного поля, то оно не может возвратиться, поскольку межэлектродное напряжение в таких случаях ниже, чем для пятен, находящихся внутри арочного поля (согласно принципу минимума потенциала). Препятствовать расталкиванию катодных пятен можно увеличением величины арочного магнитного поля. На рис. 3.4 приведена зависимость индукции B арочного магнитного поля H , препятствующей нарушению фиксации КП из-за их взаимного расталкивания, от величины разрядного тока.

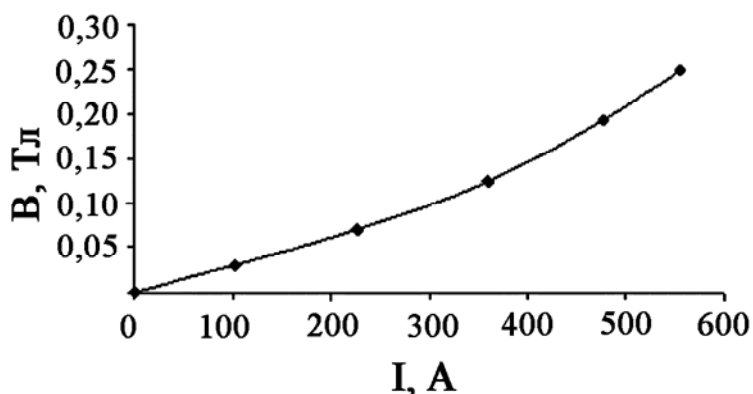


Рис. 3.4. Индукция магнитного поля, препятствующая нарушению фиксации КП из-за их взаимного расталкивания [3]

Как следует из приведенного графика, уже при токах разряда 300 А индукция арочного магнитного поля достигает 0,1 Тл. Получить такие магнитные поля в реальных конструкциях испарительных устройств затруднительно. Поэтому, как правило, испарительные устройства с арочными магнитными полями работают при разрядных токах, когда на поверхности катода существует одно катодное пятно. При этом приходится размещать поджигающее устройство на катоде под аркой магнитного поля, что создаёт ряд неудобств.

3.3. Конструкции вакуумно-дуговых испарителей

Несмотря на множество экспериментальных вариантов вакуумно-дуговых испарителей, для нанесения покрытий в настоящее время применяется лишь несколько их разновидностей. Это испарители с изолированными экранами, с магнитным удержанием катодного пятна, с арочными магнитными полями, их различные комбинации, а также планарные испарители. В данной главе рассматривается конструкция этих испарителей, их отдельных узлов, а также поджигающих устройств.

3.3.1. Поджигающие устройства

Возбуждение дугового разряда в общем случае происходит при создании между катодом и анодом «плазменного мостика». Для этого существует несколько основных способов. Это: размыкание электрического контакта между катодом и поджигающим электродом; пробой по поверхности изолятора между катодом и поджигающим электродом (в том числе взрыв тонкоплёночной перемычки на этой поверхности); высоковольтный пробой в вакууме; инъекция плазмы от вспомогательного плазменного источника; возбуждение вспомогательного газового разряда; создание плазмы воздействием на катод лазерным лучом и пр. В вакуумно-дуговых установках, предназначенных для нанесения покрытий, в основном применяются два первых метода. Остальные ввиду их сложности используются только там, где они имеют явные преимущества. Наиболее полно рассмотрены поджигающие устройства в [6].

При размыкании контактов создается плазменный сгусток, образуемый испарившимся материалом катода и поджигающего электрода, и при достаточной плотности плазмы возникает дуговой разряд между катодом и анодом. Поджигающий электрод через токоограничивающий резистор соединён с анодом. Изменением сопротивления резистора в цепи поджигающего электрода регулируется ток через него, обеспечивая необходимую плотность плазменного сгустка у катода и исключая возможность приваривания электрода к катоду. Электрод может касаться как нерабочей (боковой) поверхности катода (с последующим выходом КП на испаряемую поверхность), так и его испаряемой поверхности. В последнем случае это удобно при инициировании КП под аркой магнитного поля. После поджигания разряда электрод выводится из зоны плазменного потока.

Этот метод достаточно прост, надёжен и удобен при редких погасаниях дугового разряда, например при больших токах дуги в испарителе, когда самопроизвольно дуговой разряд практически не гаснет.

Более быстродействующими и компактными являются поджигающие (пусковые) устройства, основанные на использовании электрического пробоя по поверхности диэлектрического промежутка в непосредственной близости от катода. В устройстве используется керамический изолятор, снабжённый металлическими электродами. Один из электродов связан с генератором высоковольтных импульсов, другой – непосредственно с катодом [5] или со вспомогательным анодом [6]. При подаче на электроды высоковольтного импульса происходит электрический пробой по поверхности изолятора вблизи от поверхности катода. При этом образуется плазменный сгусток, плотность которого обычно достаточна для создания катодного пятна. В процессе работы

испарителя на поверхности изолятора обычно образуется проводящий слой в результате осаждения испаряемого металла, и для его электрического взрыва достаточно импульса напряжением несколько сот вольт.

В конструкции с непосредственным контактом изолятора с катодом при длительной непрерывной работе испарителя существует вероятность осаждения слишком толстого проводящего слоя, при котором электрический взрыв не произойдёт из-за недостаточной мощности пускового устройства. Поэтому существует конструкция, получившая название плазменного инжектора, в которой вероятность отказа по этой причине значительно снижена (рис. 3.5) [6].

Внутри керамического изолятора 1, помещённого в металлическую втулку 2, расположен металлический стержень 3, к которому подводится высоковольтное импульсное напряжение. Изолятор с втулкой и стержнем крепится к дополнительному аноду 4 на расстоянии 0,8...1,2 мм от катода 5. При подаче высоковольтного импульса на стержень происходит электрический пробой по торцу изолятора между стержнем и дополнительным анодом, который заполняет плазмой промежуток между изолятором и катодом и инициирует КП, переходящее затем на торец катода. Кратковременного пребывания КП в области пускового устройства достаточно для создания на торце изолятора проводящего слоя, облегчающего последующий пробой. Такие устройства успешно применяются в установках «Булат-6». На практике в качестве изолятора используют керамическое основание резистора МЛТ-2.

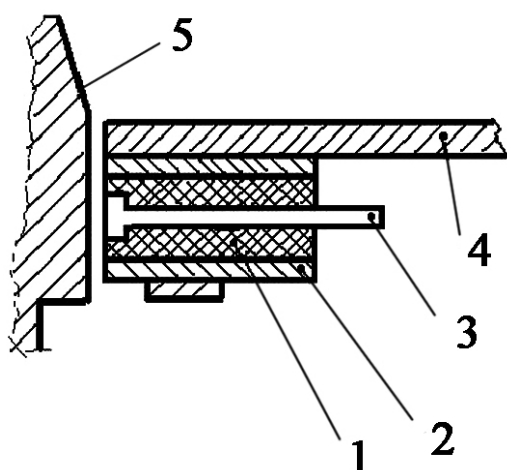


Рис. 3.5. Конструктивная схема плазменного инжектора:

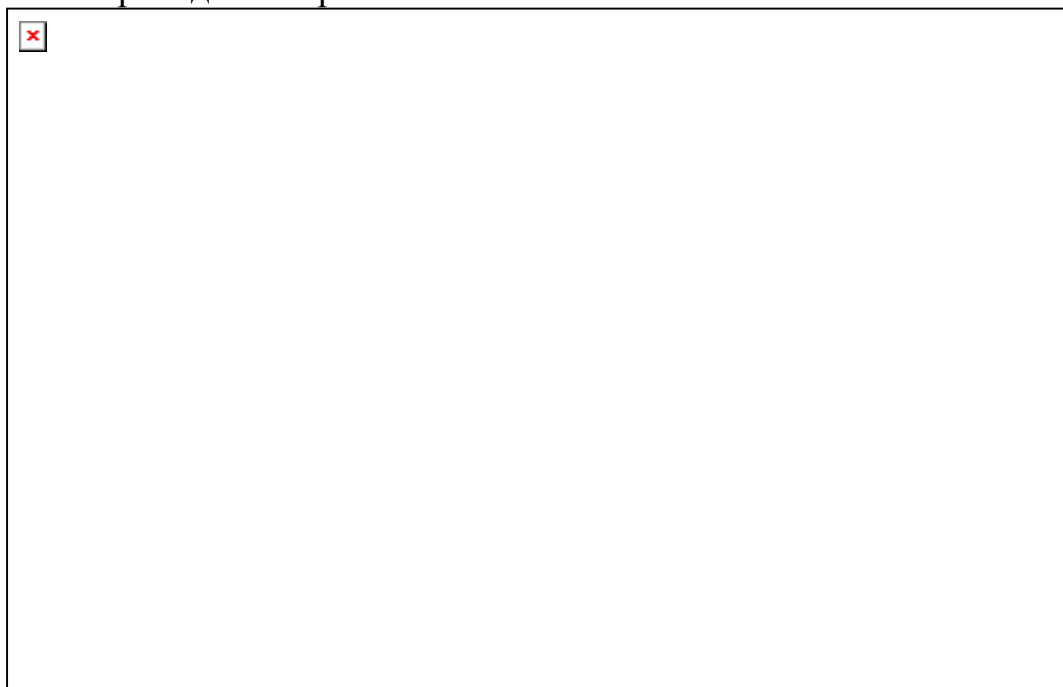
*1 – керамический изолятор; 2 – металлическая втулка;
3 – металлический стержень; 4 – дополнительный анод; 5 – катод*

Для повышения надёжности пускового устройства создана конструкция, аналогичная приведенной на рис. 3.6, представляющая собой два коаксиально расположенных электрода, пространство между которыми заполнено спрессованной и высушенной смесью порошка

карбида бора и силикатного стекла. При поверхностном электрическом взрыве карбид бора частично разлагается, образуя тонкую плёнку углерода, которая образует проводящий слой независимо от работы испарителя. Такое устройство выдерживает более 10^5 импульсов и работает при амплитуде импульсов около 300 В [7].

3.3.2. Испаритель с изолированным экраном

Типичная схема вакуумно-дугового испарителя с изолированным экраном приведена на рис. 3.6.



*Рис. 3.6. Вакуумно-дуговой испаритель с изолированным экраном:
1 – катод; 2 – основание; 3 – поджигающее устройство; 4 – экран;
5 – фланец; 6 – токоподвод*

Катод 1 из испаряемого металла установлен на основании 2, имеющем полость, в которую поступает охлаждающая вода. Катод и охлаждающее его основание со всех сторон, кроме поверхности испарения, окружены цилиндрическим экраном 4. Зазор между боковой поверхностью катода и внутренней поверхностью экрана составляет 1...3 мм. Стабильность разряда увеличивается при уменьшении зазора, но при этом появляется вероятность его замыкания через плёнку испаренного металла, осаждающегося на экране. В центральной части основания расположен полый токоподвод 6, который также используется для подачи охлаждающей воды. Катодный узел крепится на фланце 5.

Возбуждение дугового разряда осуществляется с помощью поджигающего устройства, состоящего из изолированного ввода, пружинящей планки и керамической вставки. При подаче высоковольтного импульса положительной полярности (до 1000 В) на

поджигающий электрод происходит высоковольтной пробой по металлической пленке, осаждающейся на поверхности керамической вставки в процессе работы испарителя. При первоначальном включении испарителя на керамическую вставку наносят проводящий углеродный слой (обычным карандашом). В результате пробоя на поверхности катода формируется КП, которое затем выходит на испаряемую поверхность катода, поддерживая дуговой разряд.

На периферии испаряемой поверхности катода имеется выступ, снижающий вероятность перехода КП на его боковую поверхность. При переходе КП на боковую поверхность оно гаснет, поскольку экран 4 изолирован от анода и находится под «плавающим» потенциалом. Для стабильной работы испарителя с изолированным экраном необходимо, чтобы на поверхности катода одновременно существовало два или более КП. В этом случае при погасании КП в зазоре между катодом и экраном дуговой разряд поддерживается за счёт КП, которое остается на испаряемой поверхности.

Фотография испарителя с катодом из титана диаметром 300 мм приведена на рис. 3.7. В этом испарителе используется электромеханическое поджигающее устройство. Возбуждение дугового разряда осуществляется кратковременным касанием подвижного поджигающего электрода поверхности катода. Поджигающий электрод электрически связан с анодом через резистор, ограничивающий величину тока во избежание приваривания электрода к катоду.

На рис. 3.8 приведены фотографии КП вакуумной дуги на торцевой поверхности цилиндрического катода диаметром 250 мм. При токах 120...140 А (см. рис. 3.8, а) на поверхности титанового катода существует одно периодически делящееся на фрагменты КП. Оно перемещается преимущественно по центральной части катода, что приводит к неравномерной его эрозии. Увеличение тока до 150...200 А (см. рис. 3.8, б) приводит к появлению двух КП, и стабильность разряда значительно увеличивается. Отдельные КП под влиянием собственных магнитных полей отталкиваются друг от друга и перемещаются преимущественно по периферии катода. Для повышения коэффициента использования материала катода целесообразно периодически изменять ток дугового разряда от 130 до 200 А и выше. В этом случае равномерно испаряется центральная часть катода и его периферия.

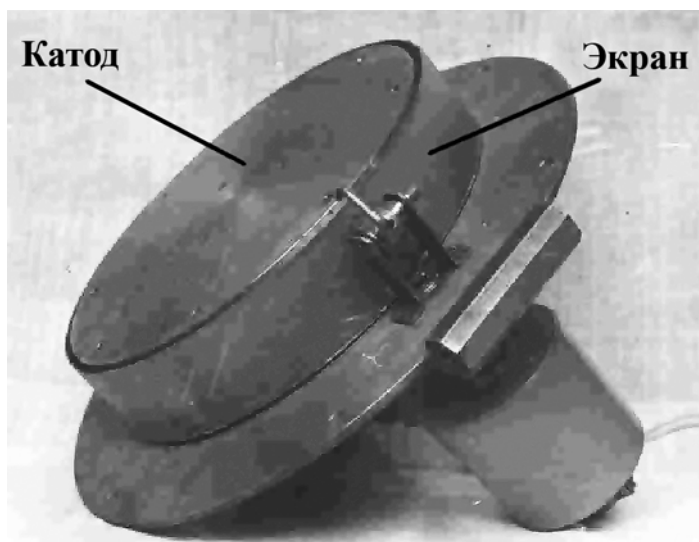


Рис. 3.7. Вакуумно-дуговой испаритель с изолированным экраном

На рис. 3.9 показан катод после окончания ресурса его работы. В целом форма катода «корытообразная», в области шпилек его эрозия немного меньше, чем на остальных испаряемых поверхностях, по-видимому, из-за увеличенного сопротивления, создаваемого резьбовым соединением. При этом на плоской поверхности катода остаются различные выступы, хорошо видные на фотографии, причина появления которых пока не выяснена.

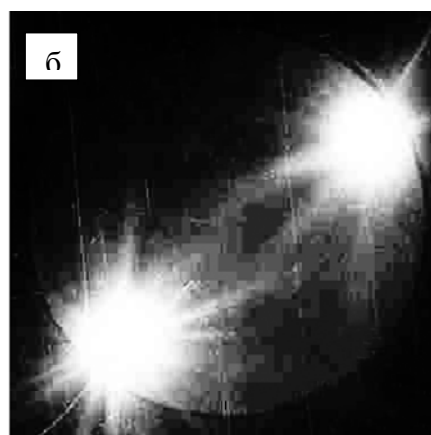
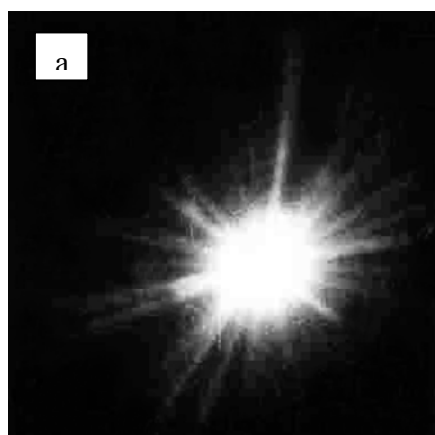


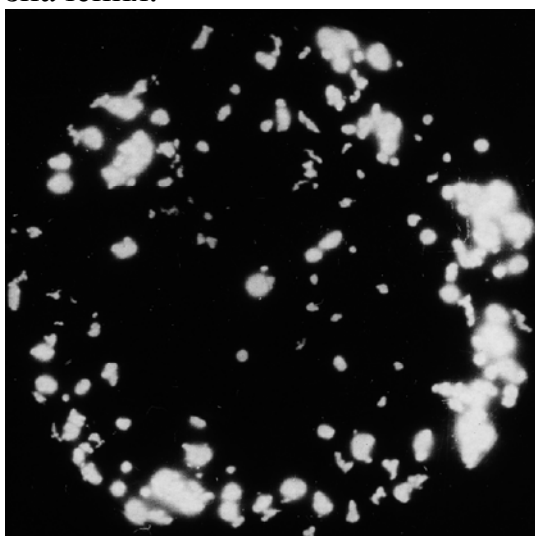
Рис. 3.8. КП на титановом катоде диаметром 250 мм при различных токах вакуумно-дугового разряда: а - 120 А; б - 200 А



Рис. 3.9. Титановый катод электродугового насоса АВЭД 40/800 диаметром 250 мм и толщиной 40 мм после полной выработки [8]

Иногда для обеспечения более однородных по толщине покрытий требуется применение катодов больших размеров (до 400 мм). На этих катодах на характер движения одиночного КП оказывают влияние слабые магнитные поля, параллельные его поверхности, с индукцией в десятки доли миллитесла.

На рис. 3.10 показана фотография катодных пятен на катоде из олова диаметром 450 мм при токе разряда 1500 А. Как видно, при больших токах (~1500 А) КП большей частью находятся на периферии катода. Поэтому равномерность расходования катода достигается периодическим изменением тока от минимального до максимального значения.



*Рис. 3.10. Катодные пятна
на оловянном катоде
диаметром 450 мм. Ток
дугowego
разряда - 1500 А*

Поскольку испаряемый металл часто поставляется в виде листового проката, иногда целесообразно выполнять катод в форме параллелепипеда, а не цилиндра. В процессе испарения он, так же как и цилиндрический, приобретает корытообразную форму с таким же высоким коэффициентом использования испаряемого материала.

Для увеличения надёжности работы испарителя, особенно при испарении легкоплавких металлов (алюминий, цинк и др.), когда из-за ухудшения отвода тепла выступ может плавиться, по периферии катода располагают обод из более тугоплавкого металла, падение напряжения на КП которого существенно выше [9]. Стабильность работы испарителя существенно возрастает. Испаряемый материал катода осаждается на внутренней поверхности обода, и КП периодически возвращается на неё. Небольшая часть материала, из которого изготовлен обод, может попадать в покрытие и загрязнять его, хотя в большинстве случаев это загрязнение невелико и мало сказывается на свойствах покрытий. Обычно обод используется многократно.

Подобная конструкция вакуумно-дугowego испарителя успешно использовалась при испарении металлов из жидкого состояния, в частности при нанесении покрытий из олова. Давление паров олова при

нагревании в вакууме очень низкое ($1,32 \cdot 10^{-10}$ атм при температуре 1024 К; для сравнения - давление паров свинца при температуре 1000 К составляет $1,48 \cdot 10^{-5}$ атм), и поэтому испарение олова вакуумной дугой более рационально, чем обычное термическое испарение. Если подложка допускает нагрев до температуры плавления олова, то капли на покрытии расплавляются, обеспечивая однородность покрытия. Катод испарителя из жидкой фазы выполняется в виде чаши из более тугоплавкого металла, чем испаряемый. Остальные элементы испарителя аналогичны приведенным на рис. 3.6.

В качестве анода проще всего использовать стенки вакуумной камеры. В этом случае весь поток металлической плазмы, генерируемой катодом, достигает поверхности анода. В таком исполнении дуговой разряд наиболее стабилен. В осциллограмме тока дугового разряда отсутствуют низкочастотные пульсации тока дуги, связанные с движением КП по поверхности катода (рис. 3.11).



Рис. 3.11. Осциллограммы тока вакуумно-дугового разряда. Катод из титана, диаметр 200 мм; анодом служат стенки вакуумной камеры

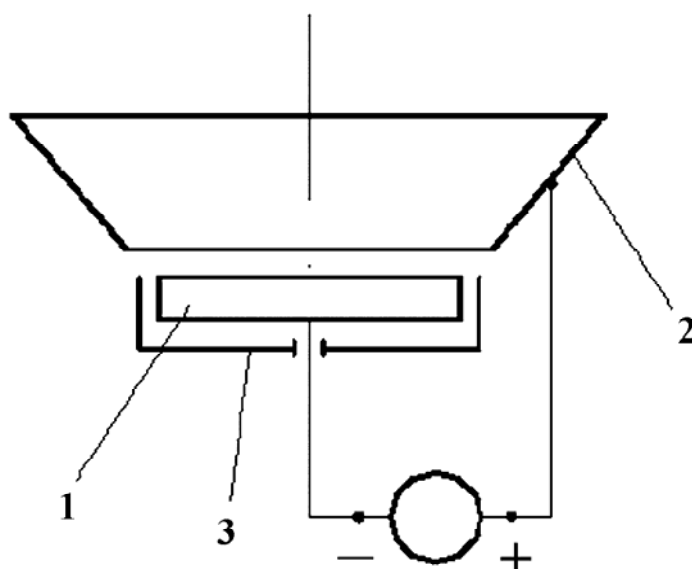


Рис. 3.12. Схема вакуумно-дугового испарителя с конусообразным анодом: 1 – катод; 2 – анод; 3 – экран

Анодом также может быть отдельный конусообразный электрод, изготовленный из листового металла и располагаемый перед катодом (рис. 3.12). Применение отдельного анода бывает необходимым, если подложка, которая обычно имеет отрицательный потенциал, экранирует катод от стенок вакуумной камеры.

При работе вакуумно-дугового испарителя в диапазоне давлений ниже, чем 0,1 Па анод испарителя должен находиться в зоне видимости от поверхности испарения катода. Дуговой разряд наиболее стабилен, если анод установлен в направлении нормали к поверхности испарения катода, так как в этом направлении плотность генерируемой катодом плазмы максимальна. При расположении анода вне зоны максимальной плотности плазмы возрастает межэлектродное напряжение, приводящее к снижению тока разряда. Периодическое изменение плотности плазмы в анодном пространстве, вызванное хаотическим движением КП по поверхности катода, приводит к пульсациям разрядного тока. Если величина пульсаций такова, что разрядный ток становится меньше минимального тока стабильной работы испарителя, то разряд может прекратиться. По этой причине применение в качестве анода вакуумной камеры обеспечивает максимальную стабильность дугового разряда. Стабильность разряда в значительной мере может быть повышена применением специальных источников питания с крутопадающей вольт-амперной характеристикой.

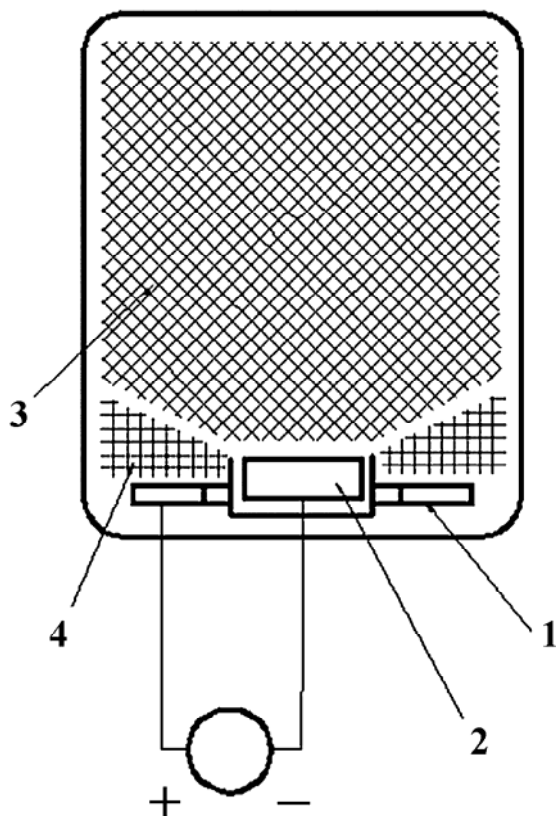


Рис. 3.13. Схема испарителя с анодом, расположенным «вне прямой видимости» относительно катода: 1 – анод; 2 – катод; 3 – газометаллическая плазма; 4 – газовая плазма

Если испаритель работает в диапазоне давлений газа выше, чем 0,1 Па, анод можно устанавливать «вне прямой видимости» относительно катода (рис. 3.13) [10]. На рисунке приведена схема конструкции испарителя, который работоспособен при давлении газа больше 0,1 Па. Анод находится за пределами видимости с поверхности испарения катода, проводниками для тока дугового разряда служат газо-металлическая и газовая плазма. При этом напряжение на электродах разряда выше, чем при расположении анода в прямой видимости, и в значительной степени оно зависит от давления и рода рабочего газа. Такая конструкция испарителя может использоваться в случаях, когда недостаточно места для расположения анода.

3.3.3. Испарители с магнитным удержанием катодного пятна

Удержание КП на испаряемой поверхности катода с помощью магнитного поля основано на их свойстве смещаться в направлении острого угла, образованного силовыми линиями магнитного поля с этой поверхностью. Если катод имеет форму конуса в однородном магнитном поле или форму цилиндра в расходящемся магнитном поле, КП перемещаются в направлении его испаряемого торца. Обычно острый угол (рис. 3.14), образованный силовыми линиями магнитного поля с боковой поверхностью катода, должен составлять не менее $15...20^\circ$, а индукция магнитного поля - более 10...20 мТл.

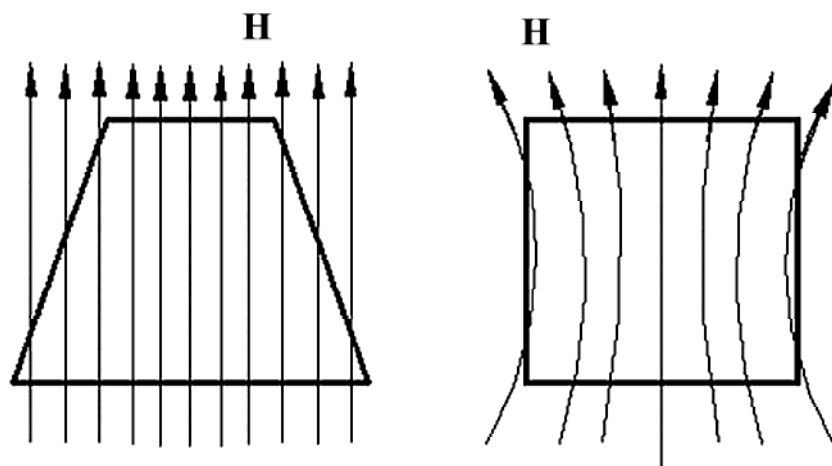


Рис. 3.14. Схема взаимного расположения силовых линий магнитного поля и поверхности катода, применяемая для локализации КП у его испаряемого торца

Особенностью испарителей с магнитным удержанием КП [11, 12] является возможность снижения минимального тока, при котором обеспечивается стабильный разряд. Испаритель способен работать при наличии на катоде одного КП, а при уходе КП с рабочего торца катода на боковую поверхность разряд не прекращается, поскольку магнитное поле возвращает КП на торец.

Ниже приведена конструктивная схема (рис. 3.15) и фотография (рис. 3.16) вакуумно-дугового испарителя с магнитным удержанием КП. Катод 1 (см. рис. 3.15) в виде усечённого конуса установлен внутри корпуса 8 из немагнитного металла (нержавеющая сталь 1Х18Н10Т). Снаружи корпуса размещён соленоид 9. Катод у основания охвачен изолированным экраном 4, способствующим погасанию катодных пятен в случаях их перехода на поверхность основания 2, что возможно при недостаточном уплотнении катода (течи) или наличии на нём загрязнений. Токоподвод 3 дугового разряда совмещён с системой водяного охлаждения катода. Поджигающее устройство состоит из керамической вставки 6, прижатой к катоду пластиной, связанной через токоподвод 7 с генератором поджигающих импульсов.

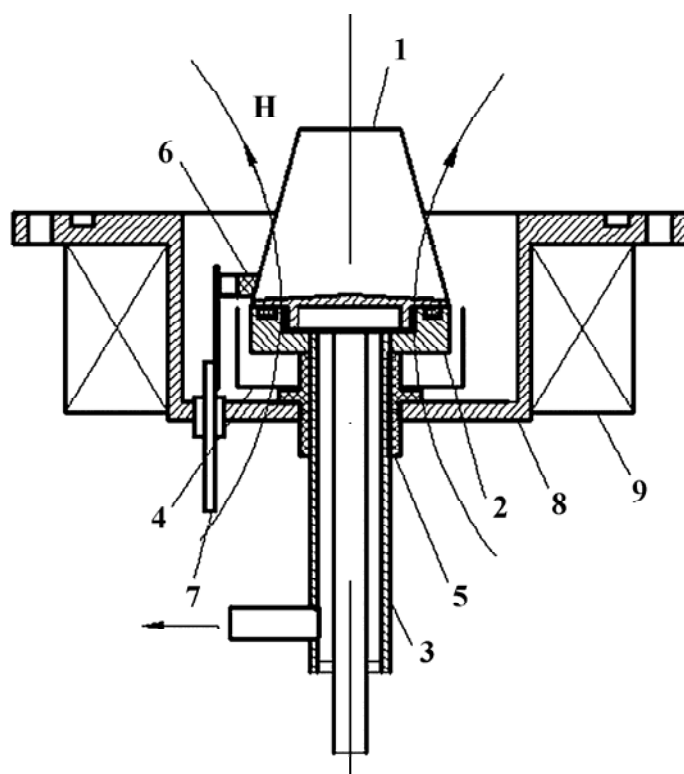


Рис. 3.15. Вакуумно-дуговой испаритель с магнитным удержанием КП на испаряемой поверхности катода:

1 – катод; 2 – основание; 3 – токоподвод катода; 4 – изолированный экран; 5 – изолятор токоподвода; 6 – керамическая вставка поджигающего устройства; 7 – токоподвод поджигающего устройства; 8 – корпус катодного узла; 9 – соленоид

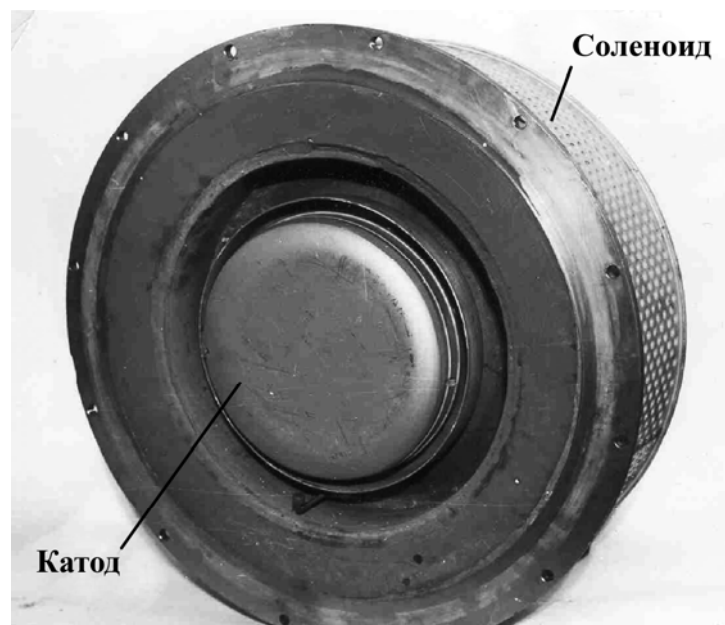
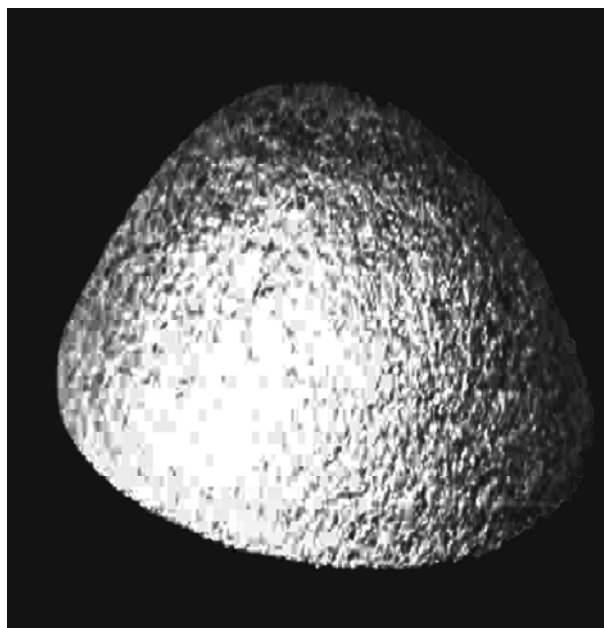


Рис. 3.16. Испаритель вакуумно-дугового геттерного насоса. Катод представляет собой усеченный конус с нижним основанием 250 мм. Начальная толщина катода - 80 мм

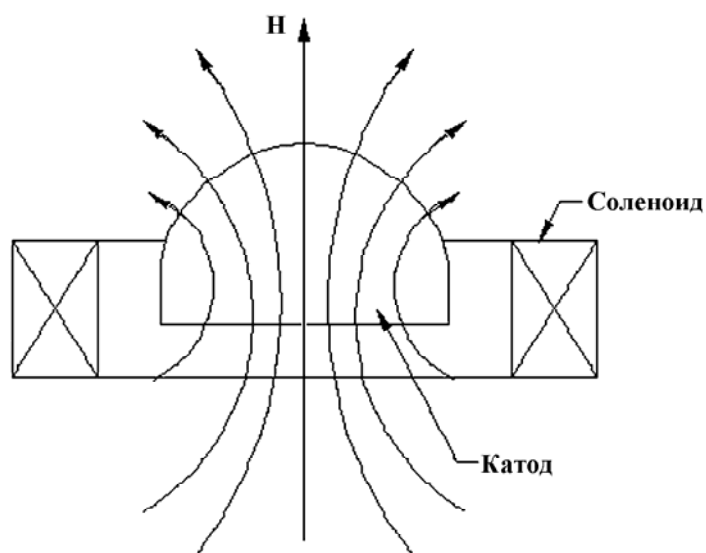
В процессе работы вакуумно-дугового испарителя поверхность испарения катода принимает форму, ортогональную силовым линиям магнитного поля. Конусный катод, находящийся в однородном магнитном поле, имеет плоскую поверхность испарения. В расходящемся аксиально-симметричном магнитном поле рабочая поверхность катода имеет выпуклую форму. Такая поверхность катода обеспечивает более однородное по всем направлениям распределение потока внутри вакуумной камеры. В результате катод может принять форму, близкую к полусфере (рис. 3.17, а).

В случаях, когда катод имеет относительно большие размеры, например диаметр 200 мм и более, удержание КП на испаряемой поверхности рационально производить с помощью магнитного поля, которое появляется только при его переходе на боковую поверхность катода. Конструктивная схема испарителя с таким способом удержания КП на испаряемой поверхности приведена на рис. 3.18 [13].

Вдоль боковой поверхности катод 1 охвачен кольцевым электродом 2, который является датчиком положения КП на поверхности катода. С помощью соленоида 3 создается магнитное поле, основной функцией которого является выталкивание КП с боковой поверхности катода на испаряемую. Когда КП находится на испаряемой поверхности, ток в соленоиде отсутствует.



а



б

Рис. 3.17. Катод испарителя с неоднородным магнитным полем после длительной работы (а) и схема расположения магнитных силовых линий (б)

Когда в процессе хаотического перемещения КП уходит на боковую поверхность, в цепи кольцевого электрода появляется импульс тока, который через контакты 7 реле 6 соединяет соленоид 3 с источником питания 8. Возникающее у боковой поверхности катода магнитное поле возвращает КП на испаряемую поверхность. На рис. 3.19 приведена осциллограмма тока в цепи соленоида. Короткие всплески тока на осциллограмме свидетельствуют о быстром возврате КП на испаряемую поверхность. Поскольку соленоид работает в повторно-кратковременном режиме, он может быть компактным при достаточно больших токах в нём.

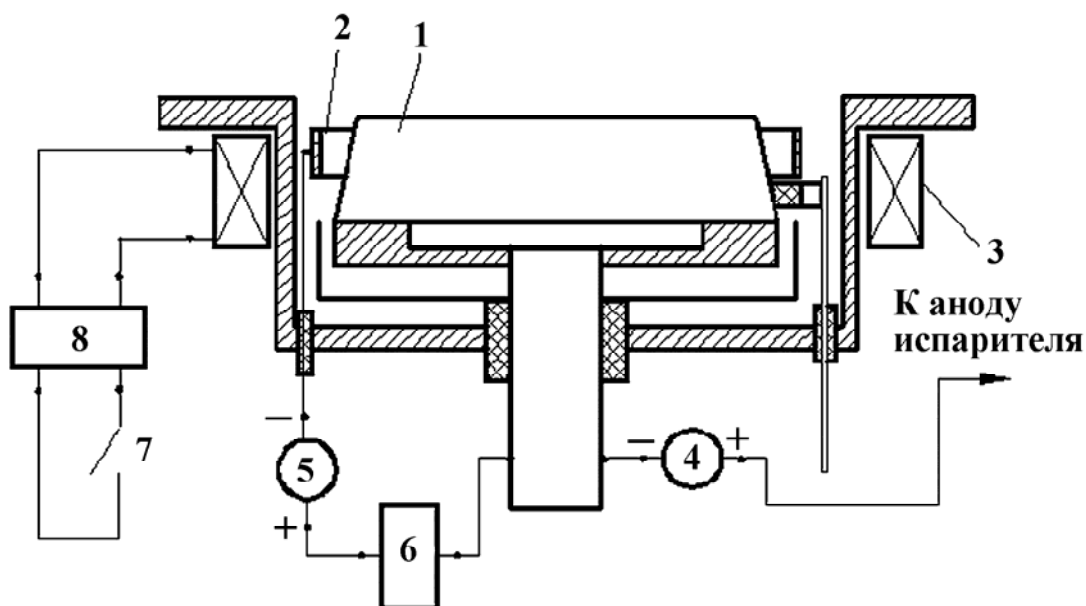


Рис. 3.18. Конструктивная схема испарителя с магнитным возвратом КП на испаряемую поверхность: 1 – катод; 2 – кольцевой электрод; 3 – соленоид; 4 – источник питания дугового разряда; 5 – источник питания цепи кольцевого электрода; 6 – реле; 7 – контакты реле; 8 – источник питания соленоида

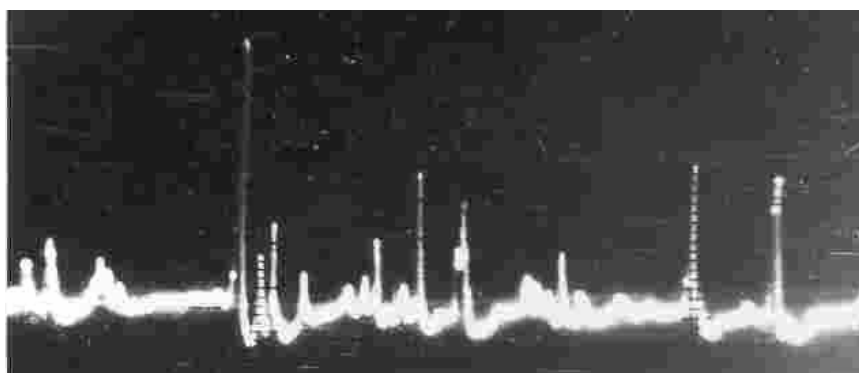
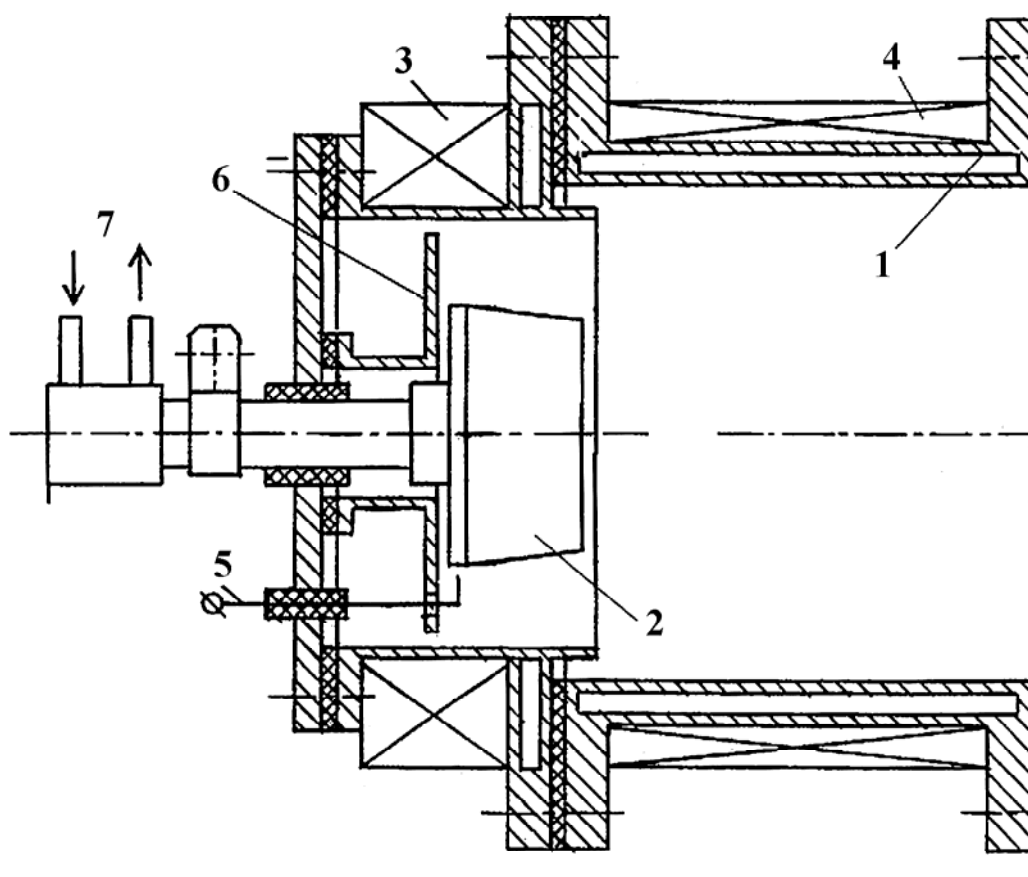


Рис. 3.19. Пульсации тока в цепи соленоида испарителя с медным катодом. Диаметр катода – 150 мм

3.3.4. Испарители с фокусировкой плазменного потока

Для повышения коэффициента использования испаренного металла потоки металлической плазмы можно фокусировать с помощью электрических и магнитных полей. Подробное описание принципов фокусировки и различных устройств для управления потоками эрозионной плазмы имеется в работе [6]. На рис. 3.20 в качестве примера показана схема одного из вариантов испарительного устройства с электромагнитной фокусировкой металлической плазмы [1].

Анод 1 испарителя имеет вид протяжённого цилиндра из немагнитной нержавеющей стали, у одного из торцов которого расположен цилиндрический торцевой катод 2. Снаружи анода располагаются соленоиды 3 и 4. Оба соленоиды создают магнитное поле, силовые линии которого в районе боковой поверхности катода обеспечивают выход КП на его торцевую поверхность. Соленоид 3 создаёт на оси катода магнитное поле напряжённостью $H_{\text{стаб}} \sim 15 \dots 20$ мТл для удержания КП на торцевой поверхности, а соленоид 4 – магнитное поле $H_{\text{ф}} \sim 5 \dots 10$ мТл, обеспечивающее фокусировку плазменного потока. Испаритель снабжён поджигающим электродом 5, аналогичным изображённому на рис. 3.6. Экран 6 препятствует переходу КП на детали уплотнения катода. Трубка 7 совмещает функции подачи охлаждающей катод воды и токоподвода.



*Рис. 3.20. Схема испарителя с фокусировкой плазменного потока:
1 – анод; 2 – катод; 3 – стабилизирующий соленоид; 4 – фокусирующий соленоид; 5 – поджигающий электрод; 6 – экран;
7 – трубки подачи воды*

Таким образом, радиальное электрическое поле не даёт возможности иону,двигающемуся под углом к оси анода, попасть на стенку анода, а осевая скорость иона, не изменяющая своё значение, перемещает ион к выходу анода. Эксперименты показывают, что

практически весь ионный поток, генерируемый катодом, попадает в область среза анода.

На рис. 3.21 показано распределение плотности тока на выходе фокусирующей системы. Как видно, плотность ионного тока в центральной части диаметром около 8 см при фокусирующем поле 10 мТл в несколько раз превышает ионный ток при отсутствии фокусирующего магнитного поля.

Впервые испаритель с фокусировкой плазменного потока был использован в вакуумно-дуговых установках типа «Булат-6» и ННВ6.6И1.

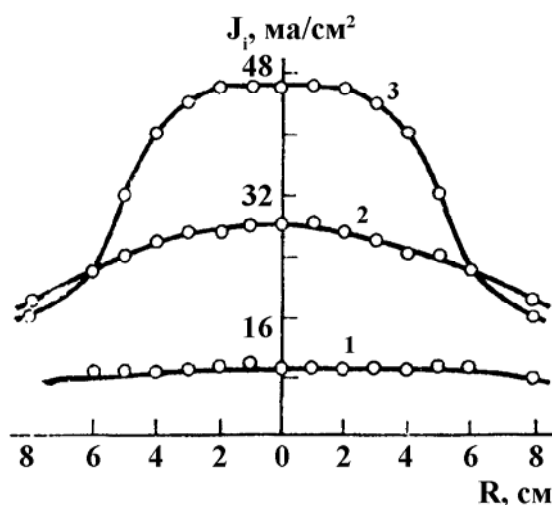


Рис. 3.21. Радиальное распределение плотности тока на выходе фокусирующей системы испарителя установки «Булат-6». Материал катода – титан; ток дуги - 100 А, $H_{стаб} = 20$ мТл; $H_{\phi} = 0$ (1), 3 (2), 10 мТл (3)

Испарительное устройство, изображённое на рис. 3.22 [14] так же, как и испаритель, описанный непосредственно выше, содержит фокусирующую магнитную систему. Отличительной особенностью этого испарителя является наличие мощной системы, образующей в пространстве между подложкой и катодом магнитную линзу с величиной магнитного поля до 145 мТл. Основной электронный поток проходит через приосевую область, где радиальная составляющая магнитного поля невелика или имеет нулевое значение. В этой области направления электрического и магнитных полей совпадают, поэтому вектор скорости движения электронов совпадает с направлением силовых линий магнитного поля. В остальном пространстве электроны замагничены. Электрическое сопротивление приосевой зоны из-за малого сечения велико, что приводит к увеличению падения напряжения в этой части межэлектродного зазора, благодаря чему энергия электронов повышается.

При магнитном поле 145 мТл энергия электронов увеличивается до 25 эВ, т.е. на порядок по сравнению с энергией электронов в обычном дуговом разряде, что превышает потенциал ионизации титана и азота (6,8 и 15,6 эВ соответственно) и увеличивает степень диссоциации азота, а также обеспечивает ионизацию атомов и молекул электронным ударом. Поэтому в межэлектродном пространстве по сравнению с обычным дуговым разрядом концентрация ионов титана, ионов и атомов азота существенно увеличена. В частности, степень ионизации атомов титана может быть достигнута почти 100 % при величине магнитного поля ~ 90 мТл. Из-за увеличения энергии электронов растёт плавающий потенциал капель, они подвергаются более интенсивной ионной бомбардировке и частично испаряются [14, 15]. По оценкам авторов, в таких полях (90...145 мТл) возможно полное испарение макрочастиц диаметром до 5 мкм, а частицы диаметром до 10 мкм испаряются наполовину.

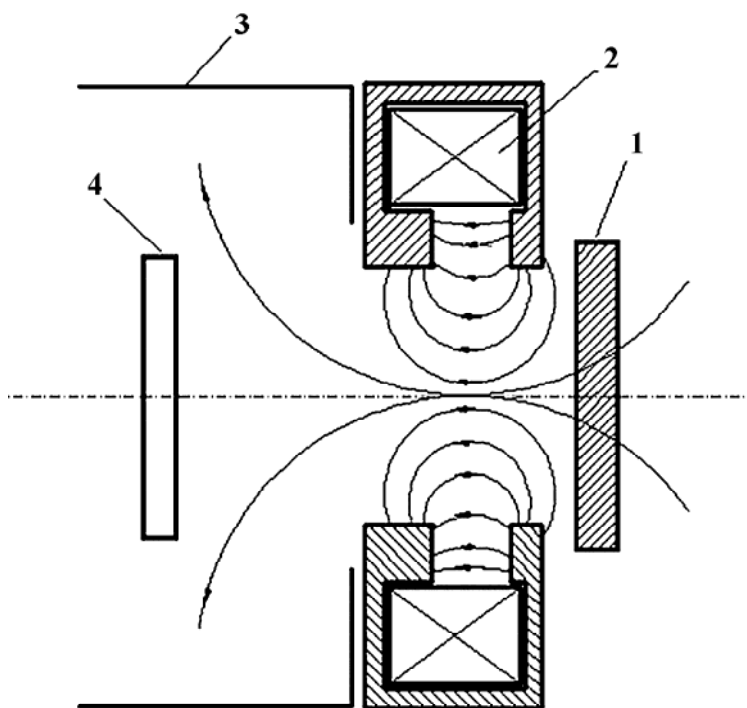


Рис. 3.22. Конструктивная схема вакуумно-дугового испарителя с магнитной линзой: 1 – катод; 2 – электромагнит; 3 – анод; 4 – подложка

Взаимное расположение катода и магнитной системы таково, что магнитные поля на поверхности катода имеют тангенциальную составляющую, благодаря которой КП совершает круговое движение по поверхности катода. Конфигурация магнитного поля обеспечивает сбалансированное влияние факторов острого угла и токов в катоде по всей поверхности катода, чем достигается равномерность его эрозии.

Высокое значение тангенциальной составляющей магнитного поля обеспечивает большую скорость перемещения КП по поверхности испарения катода, что способствует уменьшению размеров и количества макрочастиц в потоке металлической плазмы.

Увеличение магнитного поля снижает уровень порогового тока катодных пятен, т.е. тока, при котором они начинают делиться. С уменьшением тока через КП уменьшаются размеры кратеров на поверхности катода, т.е. размеры и количество капель металла в плазменной струе.

Повышенная активность азота способствует интенсификации образования на поверхности катода нитрида титана, присутствие которого также способствует уменьшению количества и размеров макрочастиц.

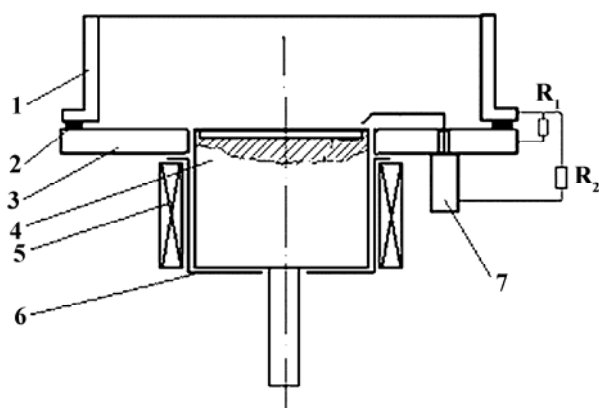
Однако, если в обычных испарителях с магнитными полями 5...8 мТл максимальная величина ионного тока потока плазмы составляет 8...10 % от тока разряда, то в испарителях с магнитной линзой при полях 90 мТл эта величина будет около 6 %, а при 150 мТл – 3,7 %. Уменьшение ионного тока на выходе испарителя при сильных магнитных полях обусловлено отражением периферийной части потока от магнитного «зеркала» на входе в фокусирующую линзу [16]. Поэтому коэффициент использования испаренного металла в таких испарителях может быть меньшим, чем в испарителях с магнитными полями 5...8 мТл.

3.3.5. Комбинированный испаритель

Испарители этой конструкции применяются на установках типа «Булат-3», ИЭТ-8 и в некоторых установках фирмы Multi Arc Vacuum Systems [17] (рис. 3.23). В испарителе использованы различные способы удержания КП на испаряемой поверхности, что дало возможность снизить уровень минимального тока разряда, например на титане до 35...40 А, и уменьшить капельную составляющую в плазменном потоке.

Цилиндрический катод, расположенный соосно с анодом (обычно это корпус вакуумной камеры), охвачен дополнительным анодом, (который расположен на уровне торца катода), экраном и соленоидом, размещённым ниже испаряемого торца катода. По периметру испаряемой поверхности катода имеется выступ высотой 1...2 мм. Зазор между дополнительным анодом и катодом составляет 1...1,5 мм. На фланце укреплено поджигающее устройство, представляющее собой электромагнитный механизм, кратковременно замыкающий дуговой промежуток при поджигании дуги. Он может быть заменён поджигающим устройством, аналогичным приведенному на рис. 3.5. Все основные элементы испарителя – катодный узел, экран, поджигающее устройство, дополнительный анод совместно с фланцем и основной анод

отделены друг от друга изоляционными прокладками и вакуумными уплотнениями.



*Рис. 3.23. Конструктивная схема вакуумно-дугового испарителя:
1 – анод; 2 – уплотняющая и изолирующая прокладка;
3 – дополнительный анод; 4 – катод; 5 – соленоид; 6 – экран;
7 – поджигающее устройство*

Дополнительный анод соединён с основным через резистор 0,5...2 Ом. Между корпусом поджигающего устройства и анодом включён резистор, ограничивающий ток через замыкающее устройство во избежание его приваривания к катоду. Сопротивление этого резистора составляет 10...18 Ом и зависит от материала катода. Между экраном и анодом обычно включён конденсатор (на схеме не показан), препятствующий возникновению каскадных дуговых разрядов по цепи катод–экран–анод, которые могут появляться при наличии газовыделений у катода вследствие загрязнений или течи.

При отсутствии внешнего магнитного поля КП перемещаются хаотически по торцевой поверхности катода, а при попадании на внутреннюю поверхность выступа возвращаются обратно на торцевую поверхность под воздействием магнитных полей тока разряда, протекающего по выступу и затем - по катоду. При попадании КП на наружную боковую поверхность катода разряд не гаснет, а продолжается через дополнительный анод, однако этот путь энергетически менее выгоден и КП возвращается на испаряемую поверхность без погасания.

При этом под влиянием магнитных полей тока разряда, протекающего по катоду, КП в основном находятся в центральной части торца катода, что приводит к его неравномерному испарению (рис. 3.24, а), т.е. к неэффективному использованию испаряемого материала. Вследствие относительно низкой скорости перемещения КП плазменный поток содержит большое количество капельной фазы.

При наличии расходящегося магнитного поля соленоида под влиянием тангенциальной его составляющей КП перемещаются на

торце катода в азимутальном направлении по кольцевой траектории. В радиальном направлении на КП воздействуют правило «острого угла» между поверхностью катода и магнитными силовыми линиями и магнитное поле тока разряда, протекающего по катоду.

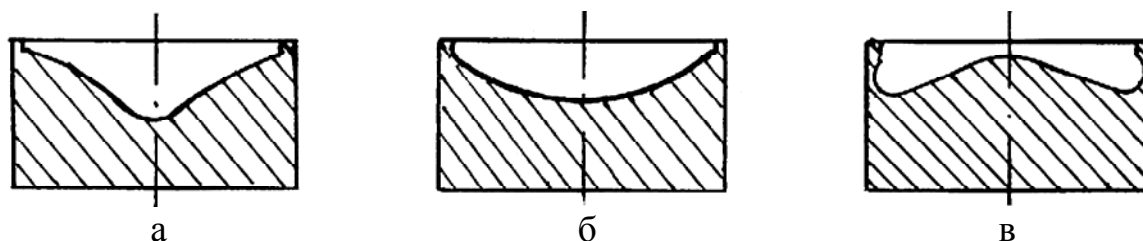


Рис. 3.24. Форма испаряемой поверхности катода комбинированного испарителя: а – при отсутствии магнитного поля; б – при оптимальном магнитном поле; в – при увеличенном магнитном поле [1]

Магнитное поле тока разряда в катодe стремится смещать КП к оси катода, магнитное поле соленоида – в противоположном направлении. С увеличением магнитного поля соленоида средний радиус траектории КП увеличивается. Обычно для обеспечения удовлетворительной формы эрозии торца этот радиус устанавливают путем изменения величины магнитного поля примерно на уровне половины радиуса катода – при этом на торце образуется небольшой мениск (см. рис. 3.24, б). Магнитное поле при этом у поверхности катода составляет 3...4 мТл. При дальнейшем увеличении магнитного поля КП локализуются на периферии торца, испаряемая поверхность становится выпуклой в центральной части, изменяется диаграмма направленности плазменного потока и уменьшается коэффициент использования катода (см. рис. 3.24, в).

Наличие тангенциальной составляющей магнитного поля соленоида повышает плотность плазмы у поверхности катода, что способствует снижению порогового тока разряда (для титана 35...40 А при магнитных полях около 5 мТл) и, тем самым, уменьшению количества и размеров капель. Эта же тангенциальная составляющая вызывает азимутальное движение КП, причём скорость его движения при магнитном поле в диапазоне 0,5...5 мТл для титана увеличивается с 4 до 40 м/с, что также существенно уменьшает количество капель по сравнению с их количеством в отсутствие магнитного поля. В данной конструкции испарителя величина магнитного поля составляет около 3...4 мТл, и значение его порогового тока при испарении титана – 35...40 А. Ток разряда, при котором наносят покрытия из титана, обычно находится в диапазоне 100...120 А, т.е. одновременно на катоде могут существовать 2-3 КП. При дальнейшем повышении тока дуги увеличиваются количество и размеры капель, что связано с повышением температуры испаряемой поверхности в связи с низкой теплопроводностью титана. При испарении металлов с высокой

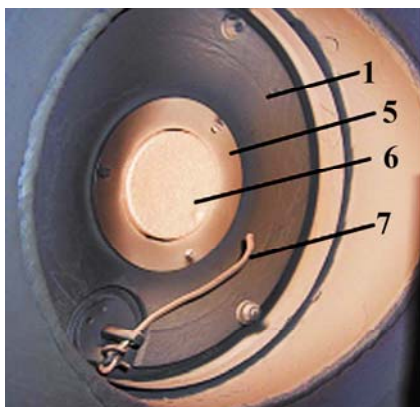
теплопроводностью могут использоваться токи значительно большей величины, в частности для молибдена – 180...250 А и более.

В отличие от арочной конфигурации магнитного поля, когда магнитные силовые линии начинаются и заканчиваются на катоде, в данной конструкции они проходят через катод и анод (дополнительный); электроны движутся от КП вдоль этих линий к аноду, что повышает стабильность работы испарителя в целом.

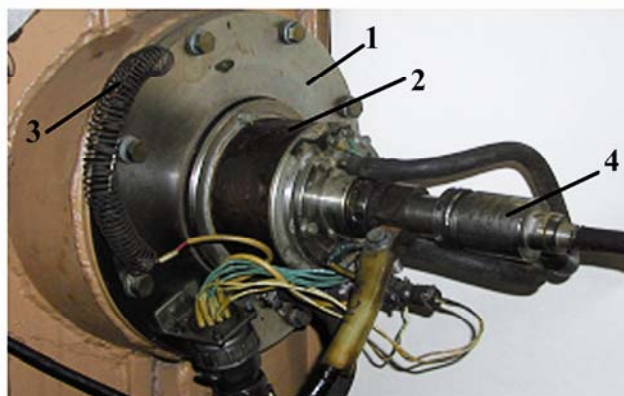
Испаренный материал катода, осаждающийся во впадине торца и на внутренних стенках выступа, насыщается остаточными (или рабочими) газами и облегчает возникновение новых КП. При нанесении покрытий из соединений материала катода с реакционными газами эти соединения образуются и на поверхности катода. При этом уменьшается количество и размеры макрочастиц, интенсифицируется синтез соединений в покрытиях в результате появления в объёме дополнительного атомарного газа, который освобождается при разложении в катодных пятнах соединений, образовавшихся на испаряемой поверхности. Часть макрочастиц не попадает в покрытие, поскольку они распространяются преимущественно под малыми углами к испаряемой поверхности и осаждается, главным образом, на внутренних стенках выступа катода или на стенках камеры.

Если в качестве испаряемых материалов используются металлы с низкой теплопроводностью (титан, цирконий, никель) для катодов с диаметром 64 мм и токов дуги 100...120 А расстояние между охлаждаемым и испаряемым торцами катода должно быть не более 35...40 мм. При увеличении этого расстояния температура испаряемой поверхности повышается, что ведёт к существенному увеличению количества и размеров капель. По этой же причине не рекомендуется при испарении указанных металлов испарителями данной конструкции нанесение покрытий при токах дуги более 120 А, так как из-за низкой теплопроводности катода растёт температура испаряемой поверхности. При испарении металлов с высокой теплопроводностью такие ограничения в определённой мере снимаются, и испаритель может работать при токах 300 А и более.

Общий вид комбинированного испарителя приведен на рис. 3.25.



а



б

*Рис. 3.25. Вакуумно-дуговой комбинированный испаритель:
а – вид изнутри вакуумной камеры; б – вид снаружи камеры;
1 – фланец крепления испарителя к вакуумной камере; 2 – соленоид;
3 – резистор для ограничения тока дополнительного анода;
4 – держатель катода, он же – токо- и водоподвод; 5 –
дополнительный анод; 6 – катод; 7 – поджигающий электрод*

3.3.6. Планарные вакуумно-дуговые испарители

Планарные испарительные устройства, как правило, имеют большие плоские или круглые катоды и предназначены для нанесения покрытий на протяжённые изделия или большие их партии. При большой поверхности катода и хаотическом перемещении КП практически невозможно добиться его равномерного испарения на всей его поверхности и, соответственно, равномерного покрытия. Поэтому на планарных катодах организуют принудительное движение КП в желательных направлениях, используя для этого электрические и магнитные поля.

Принципиальная схема, поясняющая работу планарного испарителя, приведена на рис. 3.26.

Катод испарителя, у которого длина значительно больше других размеров, имеет на концах два токоподвода, соединённых с отрицательным полюсом источника питания через быстродействующие электронные ключи. Над поверхностью испарения катода вблизи его концов установлены датчики конечного положения КП, соединённые с переключающим устройством, выходы которого соединены с управляющими элементами ключей.

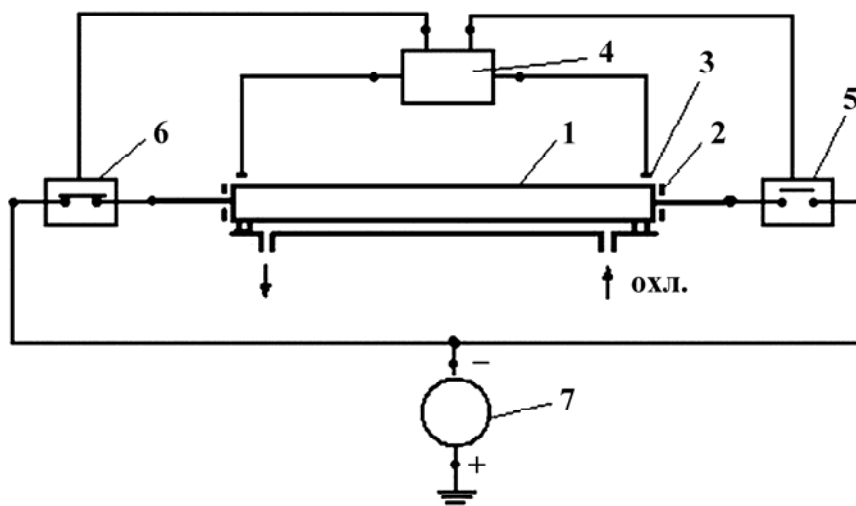


Рис. 3.26. Схема планарного испарителя:

1 – катод; 2 – экран; 3 – датчик конечного положения КП; 3 – источник питания; 4 – переключатель; 5, 6 – быстродействующие ключи; 7 – источник питания дугового разряда

Испаритель работает следующим образом. Ток разряда через катодное пятно проходит по катоду в направлении подключенного к нему токоподводу. Этот ток создаёт на испаряемой поверхности катода магнитное поле, силовые линии которого имеют составляющую, тангенциальную к поверхности катода и перпендикулярную к его оси. Под ее воздействием КП движется к подключенному токоподводу. Когда КП достигает конца катода, в цепи соответствующего датчика конечного положения (представляющего собой электрод в виде металлической пластины) возникает электрический сигнал, который подаётся на вход переключающего устройства, которое отключает прежний токоподвод и подключает токоподвод на противоположном конце катода. КП перемещается в противоположном направлении. Процесс многократно повторяется. Для работы описанного испарительного устройства длина катода не имеет принципиального значения.

Такая конструкция испарителя обеспечивает равномерное покрытие на протяжённых изделиях.

Иногда существует необходимость в регулировании толщины покрытия вдоль изделия. На рис. 3.27 приведена схема испарителя с управляемой областью перемещения КП [18-20]. В этом испарителе управление положением КП относительно продольной оси катода осуществляется электрическими методами. Электродуговой испаритель конструктивно подобен испарителю, изображённому на рис. 3.26. Отличительной особенностью является наличие датчика текущего положения КП вместо датчиков конечного положения. Протяжённый катод 1 имеет вблизи своих торцов токоподводы, в цепи которых

установлены быстродействующие электронные ключи 2, соединённые с отрицательным полюсом источника питания 6. Положительный полюс источника питания соединён с корпусом вакуумной камеры 5, который выполняет функцию анода вакуумно-дугового испарителя.

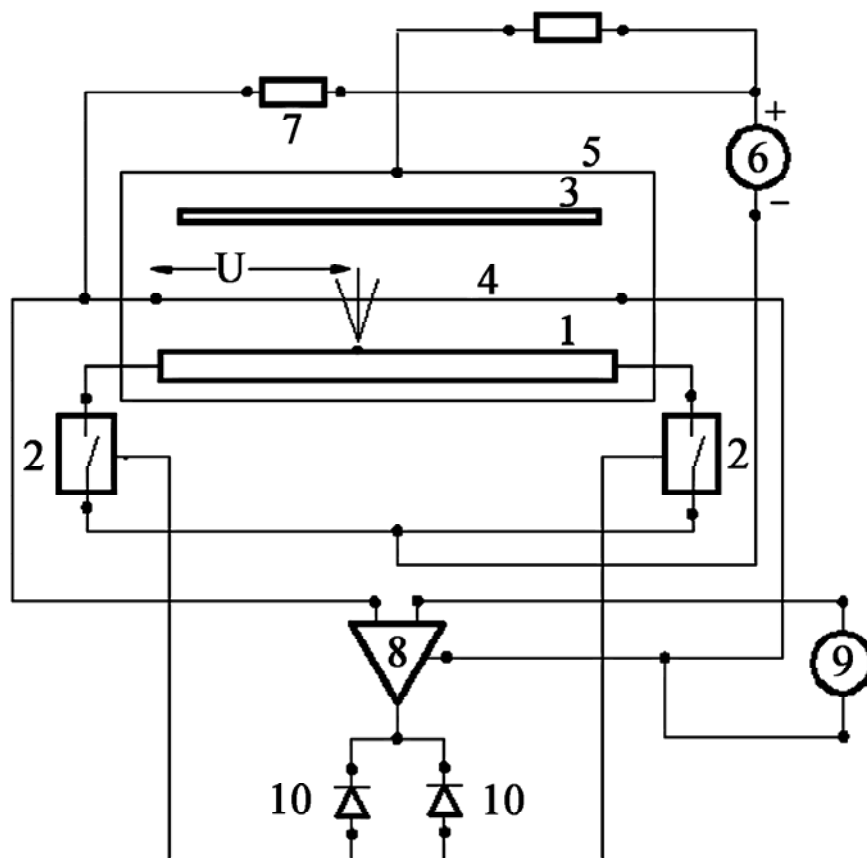


Рис. 3.27. Вакуумно-дуговой испаритель с регулируемой областью перемещения КП:

*1 – катод; 2 – быстродействующий электронный ключ; 3 – изделие;
4 – датчик текущего положения катодного пятна;
5 – вакуумная камера (анод испарителя); 6 – источник питания дуги;
7 – резистор; 8 – операционный усилитель; 9 – источник управляющего напряжения; 10 – электронные ключи [18]*

Обрабатываемое изделие 3 устанавливается напротив поверхности испарения катода. В качестве датчика 4 текущего положения КП использован прямолинейный проводник с высоким удельным сопротивлением, установленный вдоль продольной оси катода на некотором расстоянии (порядка 60...80 мм) от поверхности испарения. Один вывод датчика через токоограничивающий резистор 7 соединён с положительным полюсом источника питания. Сопротивление токоограничивающего резистора подбирается таким, чтобы оно было значительно больше, чем сопротивление датчика. Выходные клеммы датчика подключены к входу операционного

усилителя 8. На второй (инверсный) вход операционного усилителя подаётся напряжение от источника 9 управляющего напряжения. Общий вывод операционного усилителя подключен ко второму выводу датчика. Выход операционного усилителя соединён с управляющими элементами электронных ключей так, чтобы в зависимости от полярности выходного сигнала срабатывал один из ключей.

Испарительное устройство работает следующим образом. КП на поверхности катода создаёт поток металлической плазмы. Этот поток пересекает проволочный датчик, находящийся под положительным потенциалом относительно катода. Ток датчика, проходя по проводнику с высоким удельным сопротивлением, создает на нём падение напряжения:

$$U = I_{\text{дат}} \cdot R \cdot l / L,$$

где l – расстояние от токоподвода датчика до места входа тока плазменного потока в датчик;

L – общая длина проволочного датчика;

R – сопротивление датчика;

$I_{\text{дат}}$ – ток, протекающий по датчику.

В этом выражении все величины постоянные, за исключением l , которая практически является координатой положения КП относительно продольной оси катода. Как следует из приведенного выражения, напряжение на датчике однозначно определяет положение КП на катоде.

Напряжение на выходе операционного усилителя

$$U = K (U - U_{\text{пр}}),$$

где K – коэффициент усиления операционного усилителя;

U – напряжение датчика текущего положения КП;

$U_{\text{пр}}$ – напряжение программирующего устройства.

При положительном выходном сигнале ($U > U_{\text{пр}}$) управляющий сигнал подаётся на левый ключ - КП начинает сдвигаться влево, в результате чего начинает уменьшаться сигнал датчика (U). В некоторый момент времени выходной сигнал становится отрицательным, при этом управляющий сигнал подаётся на правый ключ. Ток в катоде меняет направление, и это приводит к движению КП вправо. В результате катодное пятно сканирует вдоль продольной оси катода вблизи области, где разность сигналов датчика и программирующего устройства близка к нулю. При изменении сигнала программирующего устройства эта разность становится отличной от нуля, что приводит к смещению КП на участок катода, где разность напряжений вновь приобретает нулевое значение (рис. 3.28).



Рис. 3.28. Осциллограммы сигналов управления и напряжения на датчике

В верхней части этого рисунка приведена осциллограмма сигнала, подаваемого на инверсный вход операционного усилителя с помощью программирующего устройства, в нижней части - осциллограмма сигнала на датчике текущего положения КП. Практически величина этого сигнала характеризует относительное положение КП. Нулевое значение сигнала управления соответствует положению катодного пятна в нижней части протяжённого катода, установленного вертикально, максимальное значение сигнала - положению КП на противоположном конце катода. Видно, что за время, в течение которого напряжение сигнала управления неизменно (плоская часть ступеньки), КП успевает совершить несколько циклов возвратно-поступательного движения вдоль продольной оси катода на расстояние, определяемое чувствительностью усилителя и временем срабатывания ключей.

Возможность управления профилем покрытия на длинномерном изделии иллюстрируется циклограммами (рис. 3.29). Слева на рисунке показаны различные варианты изменения во времени циклического сигнала на выходе программирующего устройства, справа – соответствующие этим сигналам профили покрытия на длинномерном изделии.

Скорость продольного перемещения катодного пятна значительно больше механической скорости перемещения изделий в процессе нанесения покрытий. Это даёт возможность обеспечить однородность толщины и свойств покрытий на движущихся изделиях, особенно на листовых и рулонных материалах.

В испарителях, в которых управление движением КП обусловлено магнитным полем тока разряда, протекающего по катоду, напряжённость тангенциального магнитного поля на поверхности катода составляет несколько мТл. Например, в испарителе с плоским протяжённым катодом (см. рис. 3.27) с размером сечения 120×30 мм напряжённость тангенциального поля на поверхности катода при токе разряда 300 А составляет ~ 3 мТл.

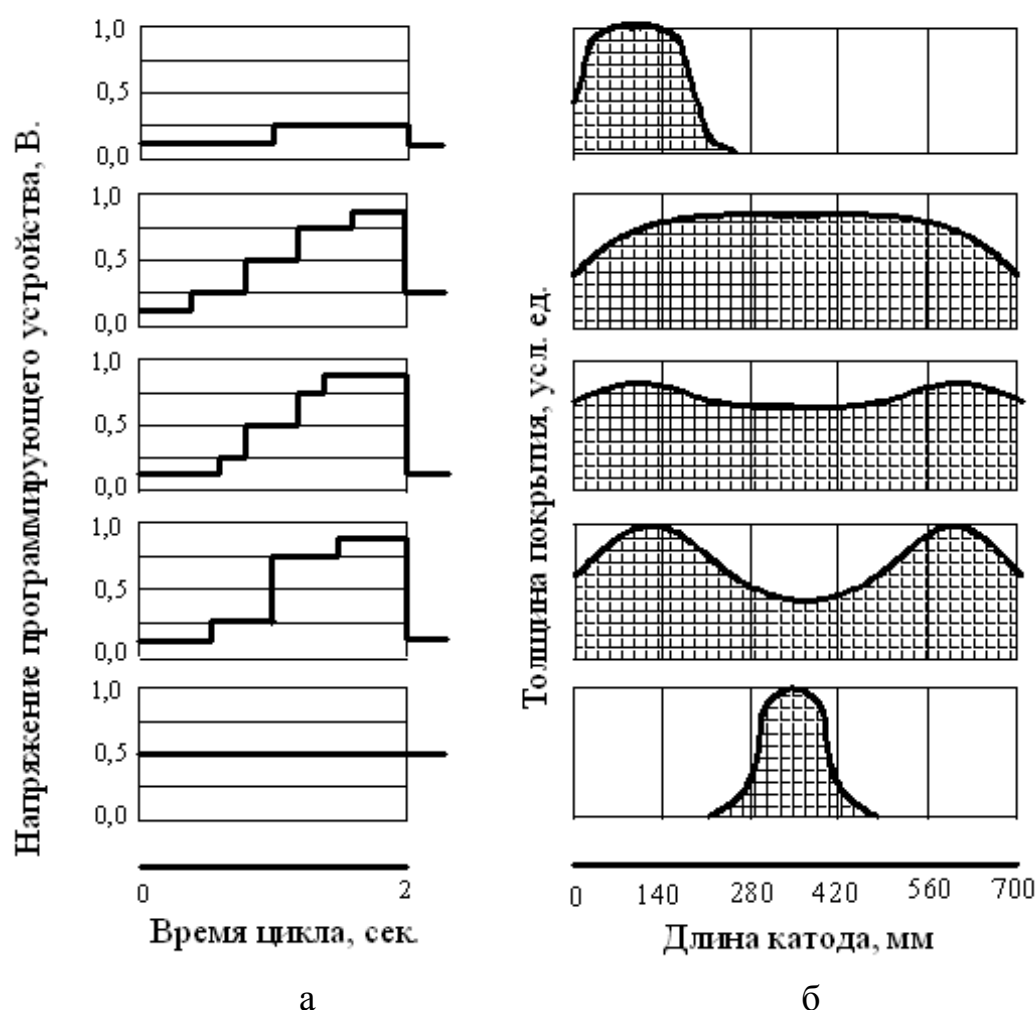


Рис. 3.29. Циклограммы управляющего сигнала на выходе программирующего устройства (а) и профили покрытия на длинномерном изделии, соответствующие приведенным циклограммам (б)

Как правило, испарительные устройства, в которых для создания направленного движения катодного пятна используются относительно низкие значения индукции магнитных полей (до 10 мТл), применяются в тех случаях, когда размеры макрочастиц, генерируемых катодом, не имеют существенного значения. При необходимости уменьшить размеры и количество макрочастиц нужно повысить скорость движения катодного пятна до ~ 25...30 м/с (для катода из титана). Такая скорость

КП становится возможной при напряжённости магнитного поля порядка 20 мТл. Однако с помощью тока разряда, протекающего по катоду, создать такие значения магнитных полей затруднительно.

Чтобы обеспечить на поверхности катода необходимые значения магнитных полей, можно использовать постоянные магниты или электромагниты. На рис. 3.30 показано сечение катодного узла такого испарителя с управлением внешним магнитным полем.

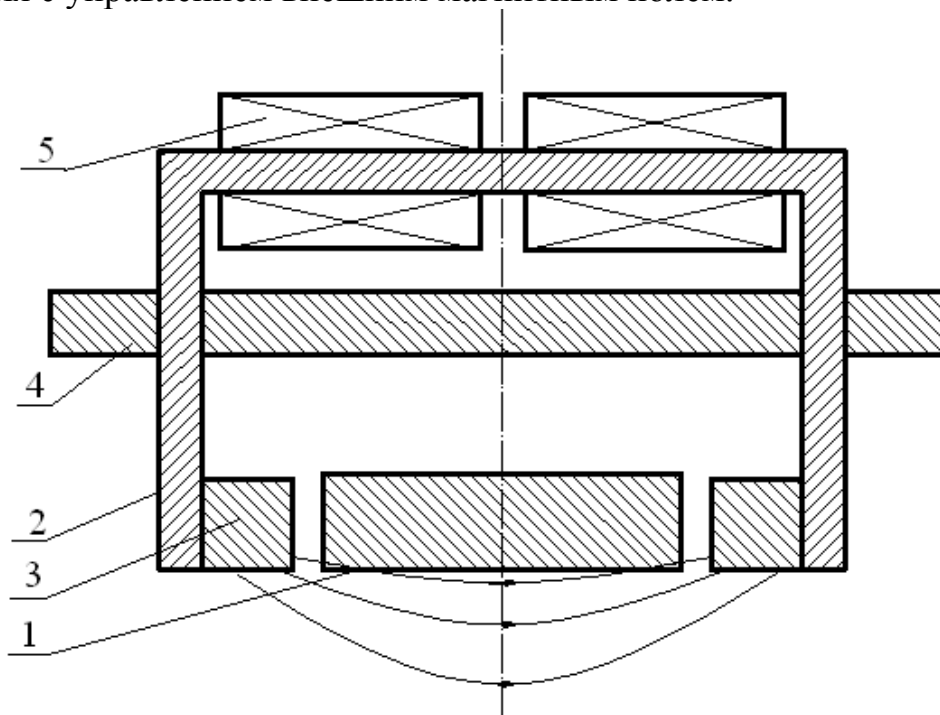
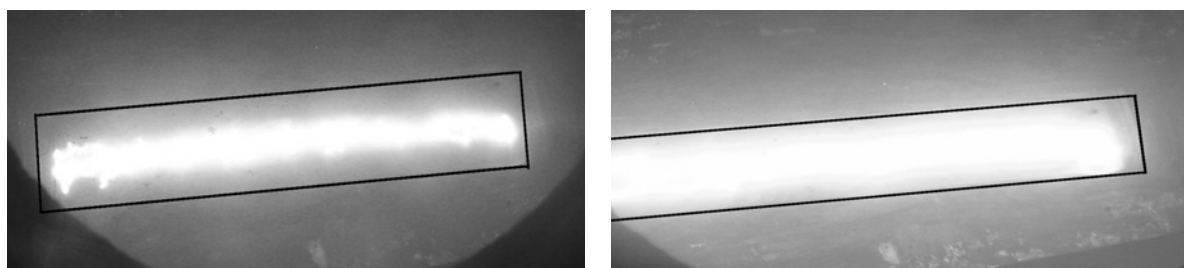


Рис. 3.30. Сечение катодного узла протяжённого испарителя, в котором управление движением КП осуществляется внешним магнитным полем: 1 – катод; 2 – магнитопровод; 3 – полюсные наконечники; 4 – фланец крепления испарителя к вакуумной камере; 5 – катушки электромагнита

Магнитопровод 2 охватывает боковую поверхность протяжённого катода 1. Полюсные наконечники электромагнита одновременно выполняют роль электростатического экрана, препятствующего перемещению КП по боковой поверхности катода. Если анодом испарителя является вакуумная камера, фланец 4 крепления катодного узла к вакуумной камере необходимо изолировать.

Испарители такого типа лучше всего использовать при токах около 300 А и более, так как при меньших токах эрозия катода происходит в виде узкой полосы в центральной его части. (На рис. 3.31 показаны треки катодных пятен при токе дуги 170 и 300 А). Увеличение тока разряда приводит к появлению нескольких катодных пятен, что обеспечивает равномерное испарение катода. Размеры макрочастиц из-за повышения скорости катодного пятна значительно снижены. При

этом в значительной степени упрощён блок коммутации для сканирования КП, поскольку исчезает необходимость в переключении значительных по величине токов.



а

б

Рис. 3.31. Треки катодных пятен на катоде испарителя (см. рис. 3.30) при токах 170 А (а) и 300 А (б)

3.3.7. Испарители со щелевыми катодами

При нанесении покрытий на протяжённые плоскости целесообразно использовать испаритель со щелевым катодом (рис. 3.32). Плоский листовый титановый катод сквозными щелями разделён на узкие полосы, образующие змеевик. Два токоподвода к катоду находятся на концах этого змеевика. Катод прикреплён к охлаждаемому водой основанию, в котором также выполнены аналогичные щели.

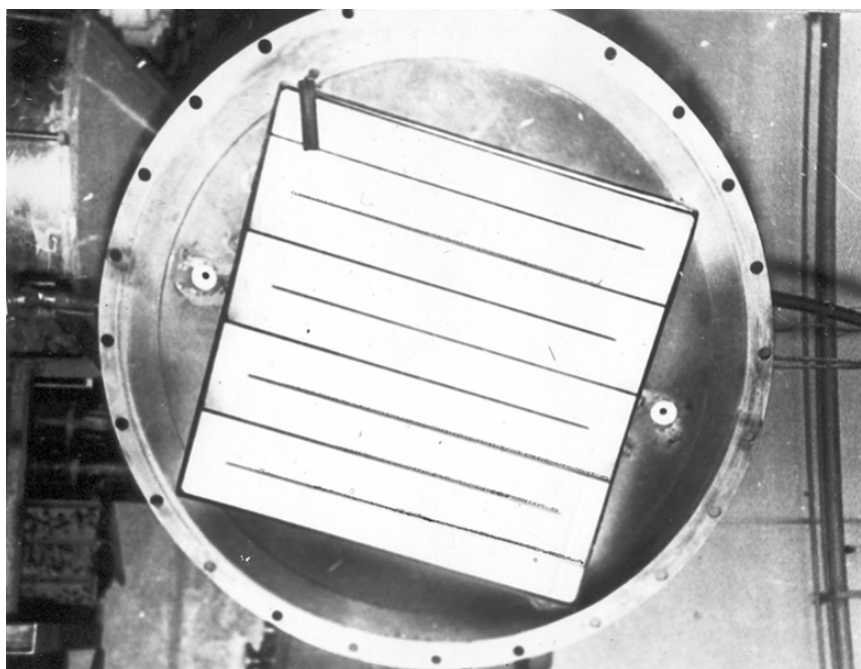


Рис. 3.32. Щелевой катод. Размеры в плане - 800x800 мм; толщина – 10 мм, ширина щели - 3 мм

Киносъёмка движения КП показала, что при подключении к отрицательному полюсу источника питания одного из токоподводов КП, инициированное системой возбуждения дугового разряда в начале

первой полосы катода, движется по ней. Не доходя примерно 100 мм до конца щели, КП делится на два; одно пятно мигрирует на этом расстоянии по первой полосе, второе - переходит на вторую полосу и, пройдя по ней некоторое расстояние, гаснет. После этого первое пятно вновь делится и описанный процесс повторяется. Такое явление объясняется следующим: так как токи в соседних ветвях катода направлены противоположно, то вблизи конца щели образуется зона, в которой результирующее магнитное поле принимает нулевое значение, и в ней направленное движение КП прекращается.

Для создания надёжного направленного движения КП по всей поверхности плоского катода по нему пропускают управляющий ток от низковольтного сильноточного выпрямителя, а изменение направления движения катодного пятна обеспечивается реверсом управляющего тока.

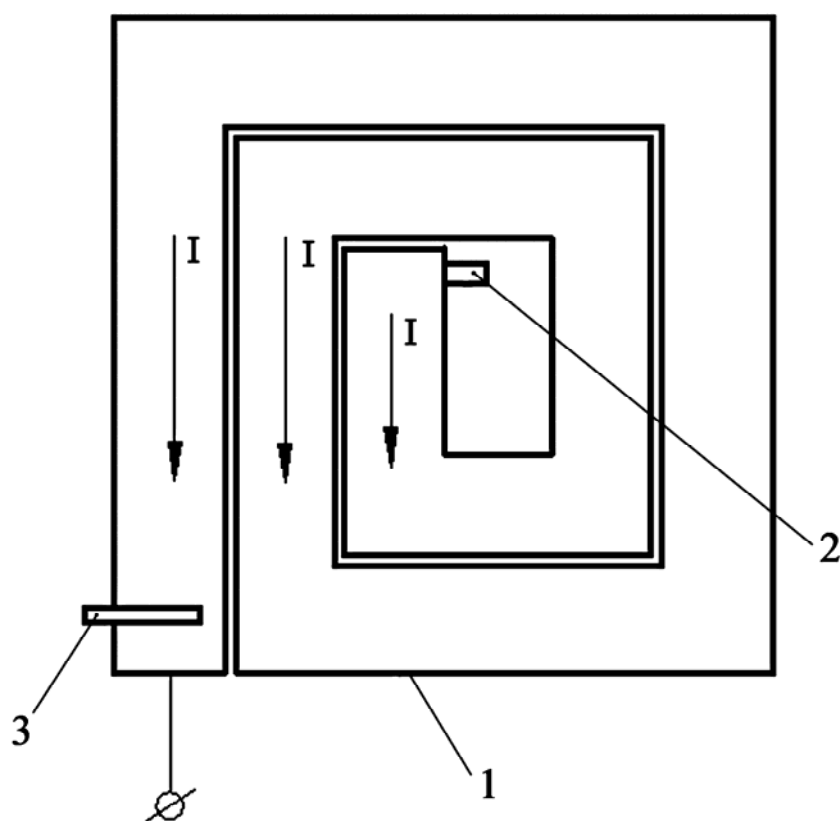


Рис 3.33. Схема спирального катода:

1 – катод; 2 – поджигающий электрод; 3 – датчик конечного положения КП

В испарителе со щелевым катодом (см. рис. 3.32) магнитные поля в соседних ветвях взаимно ослабляют друг друга из-за их противоположной направленности. Этот недостаток устранён в конструкции катода, в котором направление токов, протекающих в соседних ветвях катода, совпадает, а магнитное поле в отдельной ветви катода усиливается токами в соседних ветвях (рис. 3.33).

3.3.8. Протяжённый испаритель с радиальными потоками плазмы

Конструктивная схема испарителя приведена на рис. 3.34 [21]. Катод *1* испарителя представляет собой охлаждаемый водой цилиндр, установленный в центральной части рабочего объёма *2*.

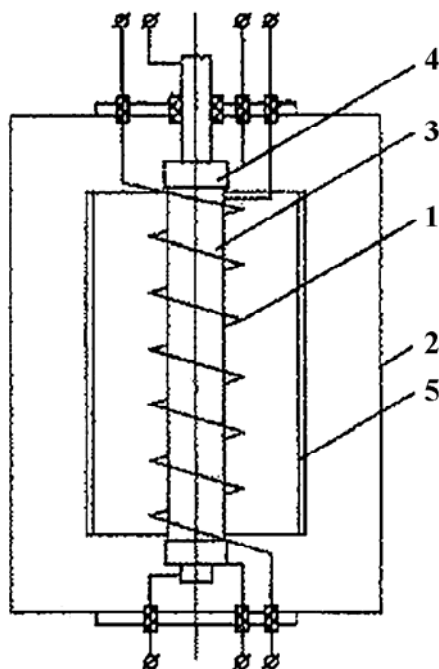


Рис. 3.34. Схема протяжённого испарителя металлов с радиальным потоком испаренного металла: *1* – цилиндрический катод; *2* – вакуумная камера; *3* – спиральный анод; *4* – цилиндрические экраны; *5* – изделие (подложка)

Анод *3* выполнен в виде соосной с катодом спирали из водоохлаждаемой медной трубки. У торцов катода расположены цилиндрические экраны *4*, препятствующие дальнейшему перемещению КП вдоль оси, которые одновременно выполняют роль датчиков конечного положения катодного пятна. Спиральный анод является соленоидом, создающим на поверхности цилиндрического катода винтовое магнитное поле (рис. 3.35). Помимо магнитного поля H_a , создаваемого током, протекающим по аноду I_a , существует магнитное поле H_k , создаваемое током I_k , протекающим по катоду. КП движется в направлении, нормальном к суммарному магнитному полю H , т.е. совершает движение по спиральной траектории. Когда КП достигает одного из экранов, производится коммутация токоподводов, при которой вектор скорости КП изменяет своё направление на 180° и таким образом оно сканирует по катоду.

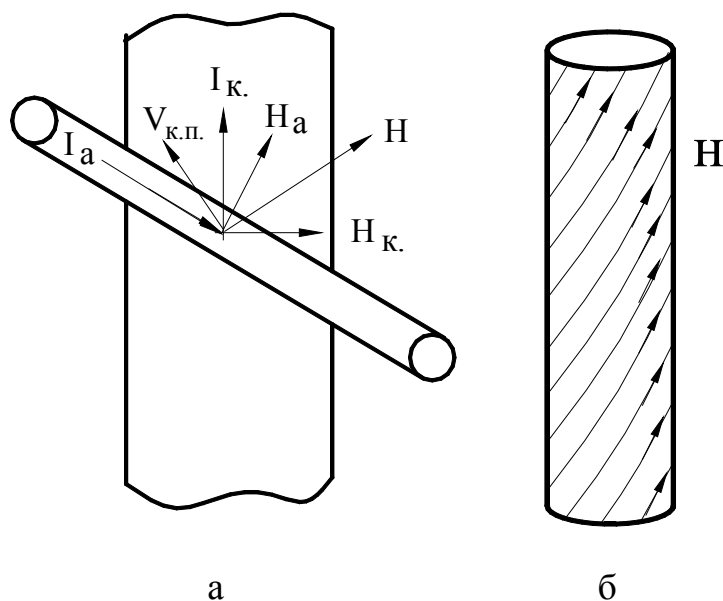


Рис. 3.35. Схема формирования магнитных полей на поверхности катода: а - I_a , H_a – ток, протекающий по аноду, и создаваемое им магнитное поле; I_k , H_k – ток в катоде и его магнитное поле; б - суммарное винтовое магнитное поле на поверхности катода

3.3.9. Протяжённый испаритель с бегущим электрическим полем

На рис. 3.36 показана схема испарителя [22], в котором азимутальное движение КП по образующей цилиндрического катода обеспечивается стремлением катодного пятна перемещаться в направлении минимального расстояния между анодом и катодом. Испаритель содержит протяжённый цилиндрический катод 1, у поверхности которого под углом 120° параллельно оси катода расположены три изолированных стержневых анода 2, охлаждаемых водой. Электропитание испаритель получает от трёхфазного трансформатора 3, вторичные обмотки которого соединены в звезду. Общий конец обмоток трансформатора через быстродействующий электронный ключ 4 соединяется с катодом.

Испаритель работает следующим образом. При возбуждении дугового разряда вблизи одного из торцов катода образуется КП. Аноды, подключенные к трехфазному трансформатору, создают в межэлектродном промежутке вращающееся электрическое поле. КП разряда следует за положительной полуволной этого поля - таким образом реализуется его движение в азимутальном направлении. Чем меньше расстояние между анодами и катодом, тем более направленным становится движение КП.

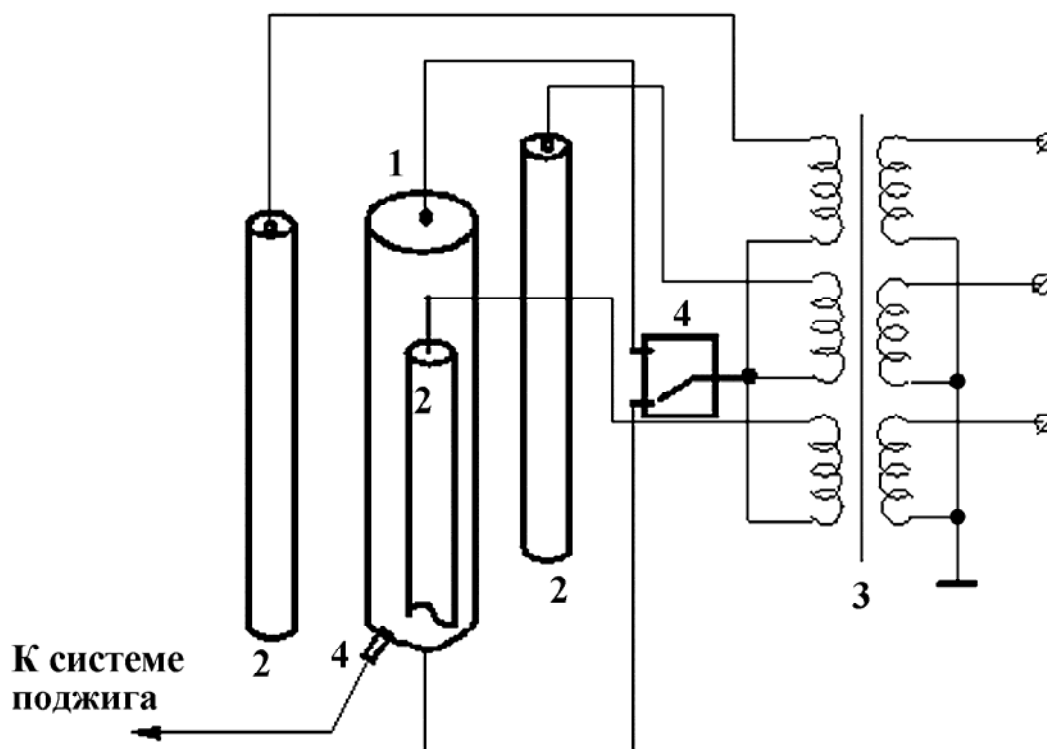


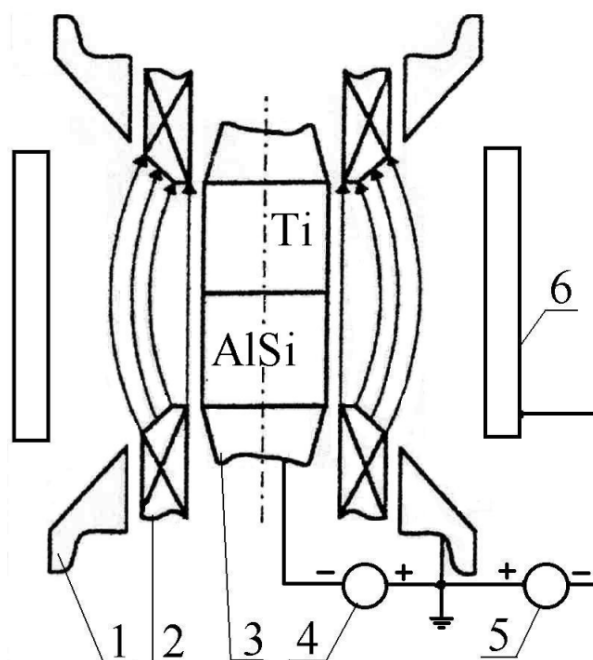
Рис. 3.36. Протяжённый испаритель с бегущим электрическим полем:
1 – катод; 2 – аноды; 3 – трансформатор; 4 – электронный ключ

Его движение вдоль оси осуществляется с помощью электронного ключа, который переключает общий конец обмоток трансформатора на один или другой торец катода. Управление ключом производится датчиками конечного положения КП, установленными вблизи торцов катода (датчики на рисунке не показаны). Достоинством испарителя является простота и надёжность источника питания дугового разряда благодаря исключению выпрямителей.

3.3.10. Испаритель с двойным катодом

Примером испарителя, обеспечивающего относительно небольшое количество и размеры макрочастиц вследствие высокой скорости движения КП, может служить устройство, схематически показанное на рис. 3.37 [23, 24].

Цилиндрический катод, состоящий из двух частей (в данном случае одна - из титана, другая - из силумина), находится в осесимметричном магнитном поле, силовые линии которого практически параллельны поверхности катода. Под действием этого поля КП с большой скоростью перемещаются по катоду вокруг его оси.



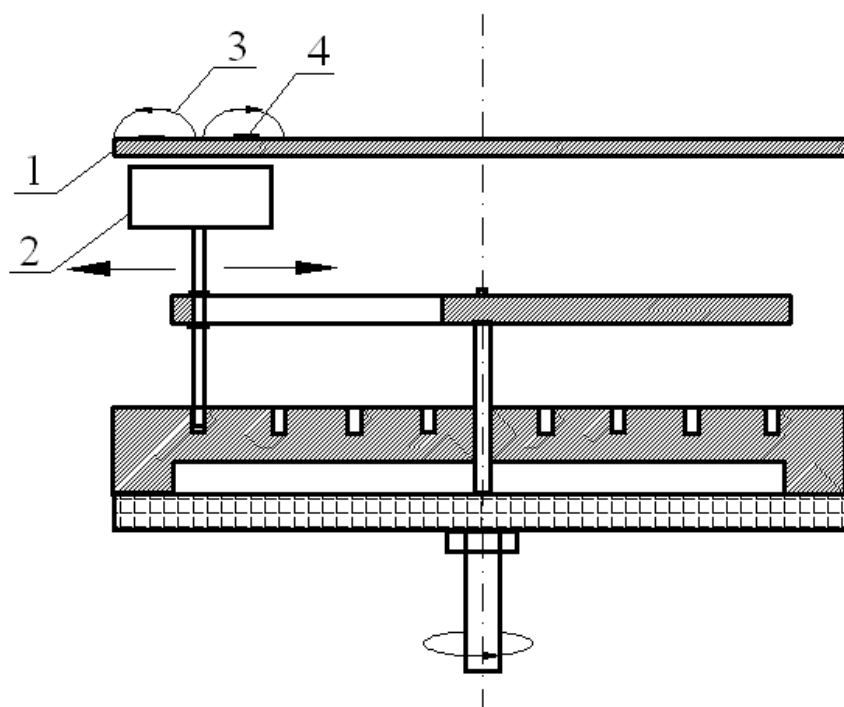
*Рис. 3.37. Схема вакуумно-дугового испарителя с двойным катодом:
1 – анод; 2 – соленоид; 3 – катод; 4 – источник дугового разряда;
5 – источник питания подложки; 6 – подложка*

Изменяя величину и форму магнитного поля, можно переключать КП с одной части катода на другую с частотой около 1 кГц, осаждая таким образом на подложке многослойные покрытия. Для обеспечения равномерности состава покрытий в вакуумной камере устанавливают одновременно два таких испарителя, располагая разные части катода в противоположных концах.

При разделении частей катода изолирующей прокладкой можно одновременно испарять их двумя независимыми дуговыми разрядами, что даёт возможность регулировать состав покрытия.

3.3.11. Испарители с арочными магнитными полями

Арочные магнитные поля наиболее часто используются в испарителях, когда необходимо обеспечить равномерное испарение катода и существенно уменьшить количество макрочастиц в плазменном потоке, что обеспечивается высокой скоростью движения КП в этих полях. За рубежом такие испарители получили название испарителей с управляемой дугой (steered arc). В их конструкции наиболее часто применяются постоянные магниты как более компактные; в отличие от электромагнитов они не требуют источников питания и подводящих проводов. Примером такого типа испарителей может служить испаритель, разработанный фирмой Hauser, схема которого показана на рис. 3.38.



*Рис. 3.38. Схема торцевого испарительного устройства:
1 – дисковый катод; 2 – постоянный магнит; 3 – арочное магнитное поле; 4 – катодное пятно*

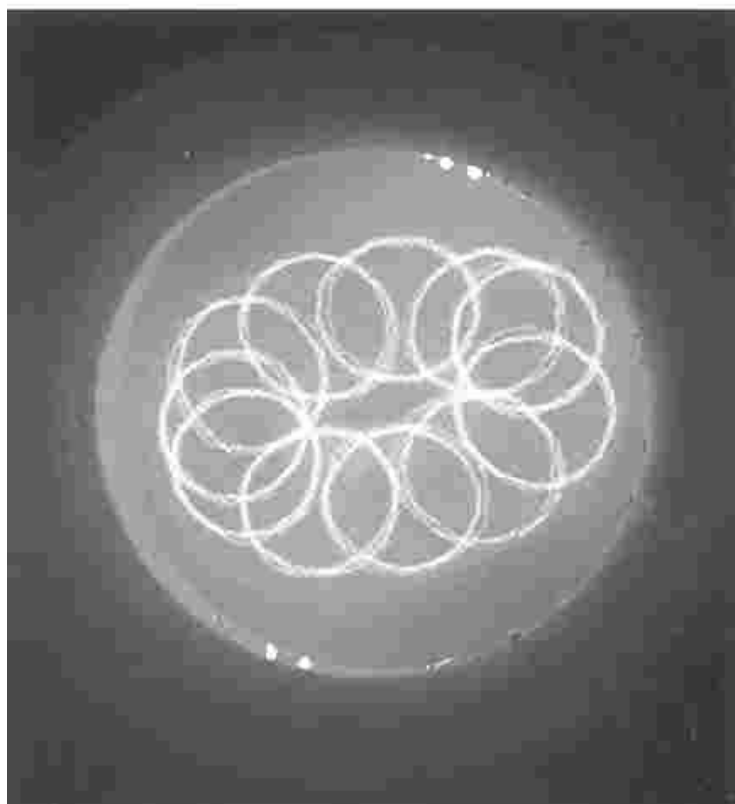


Рис. 3.39. Треки катодных пятен на катоде испарителя, приведенного на рис. 3.38

Испаритель содержит плоский катод 1 в виде диска, у которого со стороны, противоположной поверхности испарения, расположен постоянный магнит 2. Этот магнит образует на поверхности испарения катода арочное кольцевое магнитное поле 3 замкнутой конфигурации (см. рис. 3.3). В таком поле КП дуги совершает движение по кольцевой траектории (рис. 3.39). Перемещением магнита обеспечивается равномерное испарение поверхности катода. КП движутся под аркой сильного магнитного поля с большой скоростью, что уменьшает размеры и количество макрочастиц. Из рис. 3.39 видно, что движение КП происходит практически без отклонений от круговой траектории, что подтверждает их высокую скорость.

На рис. 3.40 приведен еще один вариант вакуумно-дугового устройства с протяжённым цилиндрическим катодом и удержанием КП в арочном магнитном поле [25]. Полый охлаждаемый цилиндрический катод 2 установлен внутри вакуумной камеры 1 и вращается вокруг своей вертикальной оси.

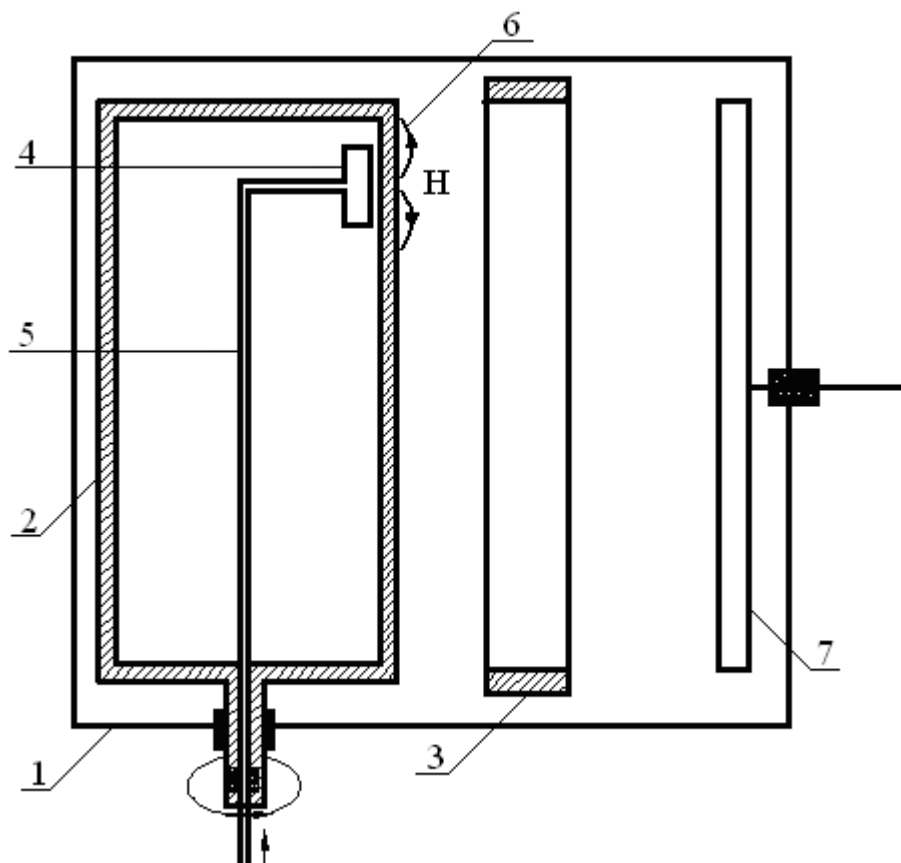


Рис. 3.40. Испаритель с цилиндрическим катодом и арочным магнитным полем [25]:

*1 – вакуумная камера; 2 – катод; 3 – анод; 4 – постоянный магнит;
5 – держатель постоянного магнита; 6 – линии магнитного поля;
7 – подложка*

Постоянный магнит 4 находится внутри катода на штоке 5 и имеет возможность перемещения вдоль образующей цилиндра. Магнит создаёт на поверхности катода кольцевое магнитное поле арочной конфигурации, заставляющее КП двигаться по кольцевой траектории. Вращательное движение цилиндрического катода и движение магнита вдоль образующей цилиндра обеспечивает равномерное испарение катода.

Существуют испарители с планарными катодами, имеющими магнитную систему, подобную магнетронной. Например, в вакуумной установке НТС 1000–4 ABSTM, снабжённой четырьмя магнетронами, один из них можно перестраивать на работу в режиме дугового испарителя путём изменения индукции магнитного поля. Во время работы испарителя КП движутся под аркой магнитного поля по замкнутой траектории с высокой скоростью, снижающей размеры и количество капель. Однако эрозия поверхности катода при этом происходит главным образом по одной линии под серединой арки магнитного поля, т.е. весьма неравномерно. Поэтому в данной установке дуговой режим используется кратковременно только для очистки подложек бомбардировкой ионами испаряемого металла в высоком вакууме, что невозможно при использовании магнетронов.

Как видно из вышеизложенного, вакуумно-дуговой метод испарения материалов позволяет создать большое разнообразие конструкций испарителей применительно к условиям нанесения покрытий и форме подложки. В этой главе приведены краткие описания некоторых из них. Для каждой конкретной установки в зависимости от требований к её производительности, типу покрытий, равномерности покрытий по толщине и свойствам, виду обработки подложки и др. могут быть разработаны оптимальные конструкции, если не удовлетворяют серийные, предлагаемые промышленностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 236 с.
2. И.Г. Кесаев. Катодные процессы вакуумной дуги. М.: «Наука», 1968.
3. И.Г. Кесаев, В.В. Пашкова. Электромагнитная фиксация катодного пятна // ЖТФ. 1959, т. 29, № 3, с. 287 – 298.
4. Л.П. Саблев. Управление движением катодного пятна вакуумной дуги // Приборы и техника эксперимента. 1979, № 4, с. 268 – 269.
5. Г.Л. Саксаганский. Электрофизические вакуумные насосы. М.: "Энергоиздат", 1988, 280 с.

6. И.И. Аксёнов. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 312 с.
7. А.Н. Григорьев. Пусковое устройство для вакуумно-дугового испарителя // Межд. конф. «Вакуумные технологии и оборудование». Харьков, 2003, с. 262 – 263.
8. Л.П. Саблев, Е.Г. Гольдинер, Ю.И. Долотов, С.А. Круглов, В.Н. Луценко, Р.И. Ступак, М.Ф. Толмачёв. Электродуговой сорбционный высоковакуумный агрегат АВЭД 40/800 // ПТЭ. 1976, №6, с. 230 – 234.
9. А.с. СССР № 363374. Электродуговой испаритель для вакуумных установок / А.А. Романов, А.А. Андреев, В.Н. Козлов // Открытия. Изобретения. 1972.
10. Патент України № 19679. Електродуговий випарник металів і сплавів / Л.П. Саблев, А.А. Андреев, С.М. Григорьев // Открытия. Изобретения. 1997, № 6.
11. Л.П. Саблев, Ю.И. Долотов, Р.И. Ступак, В.А. Осипов. Электродуговой испаритель металлов с магнитным удержанием катодного пятна // ПТЭ. 1976, № 4, с. 247-249.
12. А.с. СССР № 307666. Электродуговой испаритель металлов / Л.П. Саблев, Н.П. Атаманский, В.Н. Горбунов, Ю.И. Долотов, В.Н. Луценко, В.М. Лунёв, В.В. Усов // Открытия. Изобретения. 1971.
13. British pat. № 1.342.560. A method for evaporation of metal and device for carrying out the method / L.P. Sablev, Y.I. Dolotov, L.I. Getman, V.N. Gorbunov, E.G. Goldiner, K.T. Kirshfeld. 1974.
14. B.F. Coll, D.M. Sanders. Design of vacuum arc-based sources // Surface and Coatings Technology. 1996, v. 81, p. 42 – 51.
15. H. Sathrum, B.F. Coll. Plasma and deposition enhancement by modified arc evaporation source // Surface and Coating Technology. 1992, v. 50, p. 103 – 109.
16. Д.С. Аксёнов, И.И. Аксёнов, В.Е. Стрельницкий. Источники «чистой» эрозионной плазмы в технике вакуумно-дугового осаждения покрытий. Обзор. // Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. Харьков, 2006, с. 106 – 131.
17. US Pat. № 4 512 867. Method and apparatus for controlling plasma generation in vapor deposition / A.A. Andreev, A.A. Romanov. 1985.
18. L.P. Sablev, A.A. Andreev, V.V. Kunchenko, S.N. Grigoriev. Vacuum-Arc Evaporator of Metals with an Extended Planar Cathode // Materials Science Forum. Trans. Tech. Publications, Switzerland. 1998, v. 387/288, p. 323 – 326.
19. US Pat. № 5 451 308. Electric arc metal evaporator / L.P. Sablev, A.A. Andreev, S.N. Grigoriev. 1995.
20. Л.П. Саблев, А.А. Андреев. Вакуумно-дуговые испарители с протяжёнными катодами // Вопросы атомной науки и техники. Серия

«Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». 1998, в. 2(3), 3(4), с.14 - 17.

21. А.В. Демчишин, Ю.А. Курапов, В.А. Миченко, Е.Г. Костин, Е.Г. Терновой. Цилиндрические катодно-дуговые источники плазмы для испарения в вакууме // Проблемы спецэлектromеталлургии. 2002, № 3, с. 24-27.

22. Пат. России № 20588426. Анодный узел устройства для обработки изделий с использованием плазмы газового разряда / Л.П. Саблев, В.Н. Григорьев // Открытия. Изобретения. 1995.

23. M. Jilek, P. Holumbar, M.G.J. Veprek-Heijman, S. Veprek. Towards the Industrialisation of Superhard Nanocrystalline Composites for High Speed and Dry Mashining // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2003, v. 750, p. 393 – 398.

24. M. Jilek, T. Cselle, P. Holumbar, M. Morstein, M.G.J. Veprek-Heijman, S. Veprek. Development of Novel Coating Technology by Vacuum Arc with Rotating Cathodes for Industrial Production of nc-(Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si₃N₄ Superhard Nanocomposite Coatings for Dry, Hard Mashining // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2004, v. 24, N 4, p. 493 – 510.

25. European patent application № 0 284 145 A1. Cathode arc discharge evaporating device / H. Veltrop, H. Wesemeyer, B. Buil. 1988.

Глава 4

ВАКУУМНО-ДУГОВЫЕ ГАЗОВЫЕ РАЗРЯДЫ

4.1. Двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд

Как показано ранее, в межэлектродном пространстве вакуумной дуги в присутствии газа содержатся электроны, ионы, атомы и молекулы металлов и газов в различной степени возбуждения, т.е. газометаллическая плазма.

При определённых условиях в одном вакуумном объёме возможно создание двух физически разнородных областей (или ступеней) дугового разряда: газометаллической плазмы вблизи катода и газовой плазмы (плазмы рабочего газа) вблизи анода. Этот разряд получил название двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд (ДВДР) [1-4]. Иначе говоря, двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд представляет собой разряд, в котором положительный столб дуги разделён на две области, первая из которых представляет собой вакуумную дугу с холодным катодом, а вторая – положительный столб дугового разряда в плазме рабочего газа низкого давления. Первая ступень ДВДР является плазменным катодом (эмиттером электронов) для газового разряда низкого давления.

Газовая плазма ДВДР применяется для целого ряда вакуумно-плазменных процессов, таких, как вакуумный прогрев изделий электронами, азотирование, плазмохимическая обработка, ионная очистка поверхностей.

Существуют различные схемы формирования этого разряда, и главная их цель состоит в том, чтобы тем или иным образом не допустить попадания испаренных частиц металла в рабочий объём камеры, пропуская при этом электроны и газ.

На рис. 4.1 показан ряд вариантов формирования ДВДР. Общим в приведенных примерах является то, что испаренные с поверхности катода частицы металла не проникают в рабочую часть вакуумного объёма. Преграды для проникновения частиц металла в рабочий объём могут быть реализованы различными способами. На рис. 4, *а* катод разряда расположен в угловом патрубке; на рис. 4, *б* путь металлическим частицам преграждает экран в виде диска, установленного напротив катода испарителя; на рис. 4, *в* экран выполнен в виде шеврона; на рис. 4, *г* рабочая поверхность катода обращена в сторону, противоположную рабочей части вакуумного объёма.

Также поток металлических частиц можно рассеять на молекулах напускаемого в камеру газа при достаточной его плотности (см. рис. 4, *д*). Физические процессы, происходящее в этом случае, могут быть представлены следующим образом. Атомы и ионы металла в потоке газометаллической плазмы проникают в газ на расстояние, определяемое давлением газа. При некоторой величине давления газа

это расстояние становится меньше длины разрядного промежутка и частицы металла не проникают в область, где установлен анод. Часть камеры между границей проникновения металлических частиц и анодом разряда заполнена газовой плазмой.

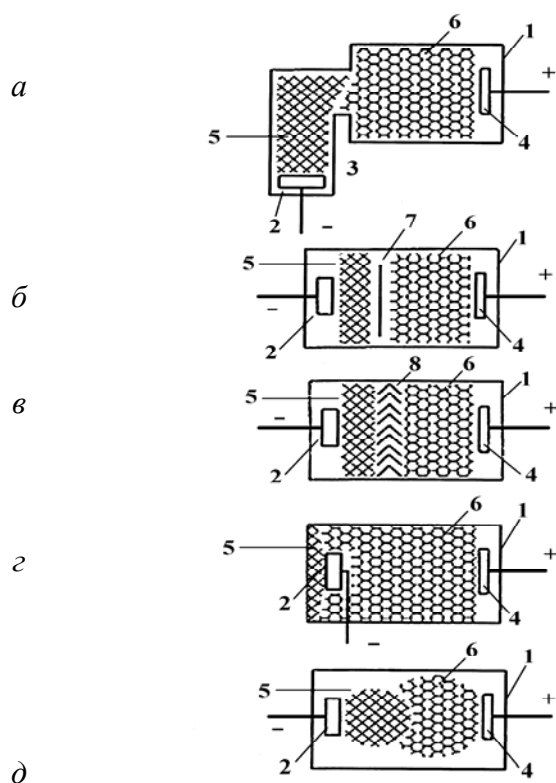


Рис. 4.1. Способы формирования ДВДР:

а – угловым патрубком; б – экраном; в – шевроном; г – обращением поверхности испарения катода в сторону, противоположную рабочему объёму вакуумной камеры; д – повышением давления газа; 1 – вакуумная камера; 2 – катод; 3 – угловой патрубок; 4 – анод; 5 – газометаллическая плазма; 6 – газовая плазма (плазма рабочего газа); 7 – экран; 8 – шеврон

Исследования ДВДР проводились на установках, схематически изображённых на рис. 4.2.

В одном из вариантов (см. рис. 4.2, а) для формирования ДВДР используется рассеяние металлических частиц на молекулах рабочего газа, во втором - (см. рис. 4.2, б) - угловым патрубком. В обоих случаях вакуумная камера имела вид цилиндра диаметром 500 мм и длиной 500 мм. Катод диаметром 200 мм изготовлен из титана. Имеется возможность осевого перемещения анода диаметром 200 мм. Источники питания 5 и 6 – силовые блоки питания с напряжением

холостого хода 100 В. В качестве рабочего газа использованы азот и аргон.

На этих установках проведено исследование влияния давления газа на формирование ДВДР.

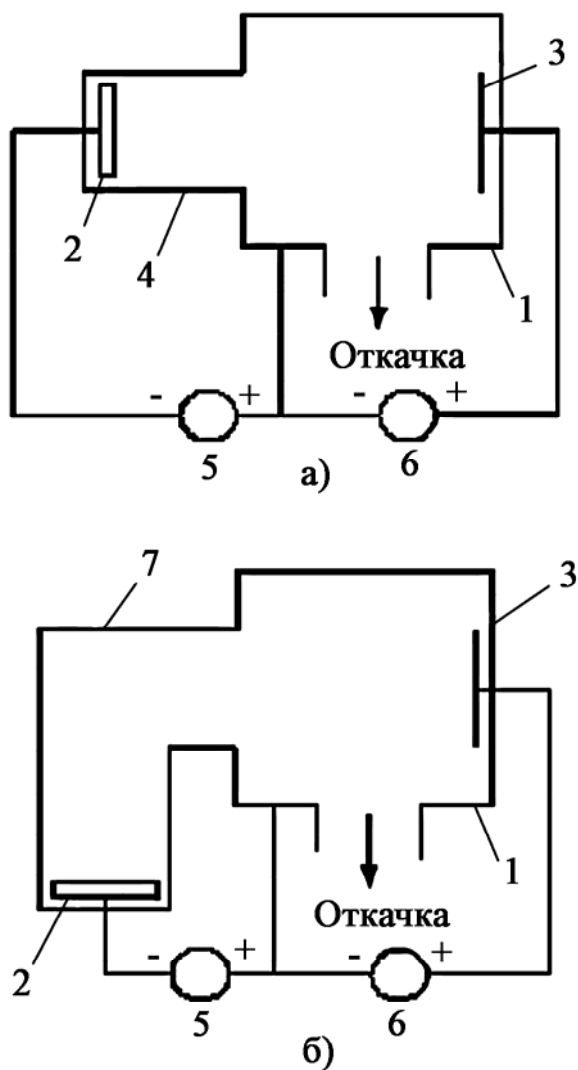


Рис. 4.2. Схемы экспериментальных установок:

*1 – вакуумная камера; 2 – катод вакуумно-дугового разряда;
3 – анод ДВДР; 4 – удлинительный патрубок; 5 – источник питания;
6 – источник питания ДВДР; 7 – угловой патрубок*

На рис. 4.3 показаны графики зависимости межэлектродного напряжения и привеса массы конденсата на образцах, расположенных на аноде, от давления азота. Эксперимент проводился по схеме рис. 4.2, а.

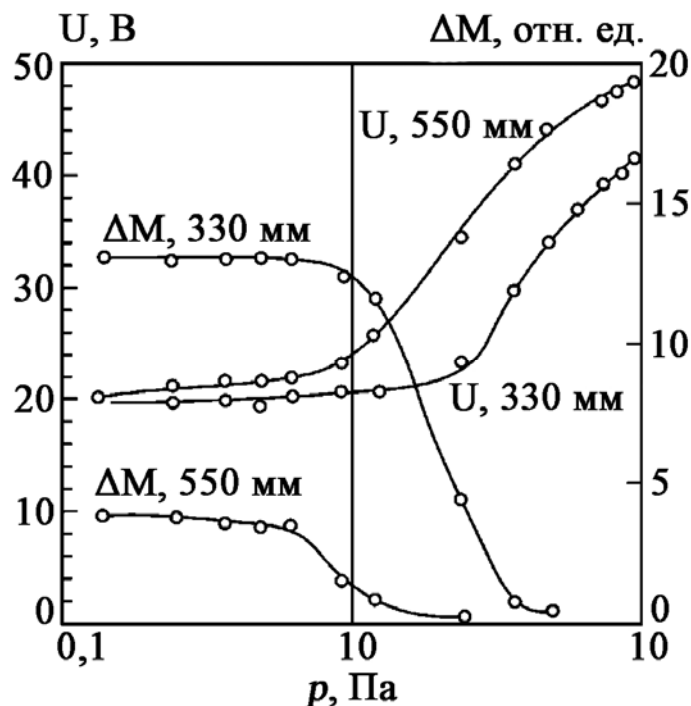


Рис. 4.3. Изменение межэлектродного напряжения и прироста массы титана на аноде ДВДР при различных давлениях азота и расстояниях между анодом и катодом

Видно, что при низких давлениях газа ($p < 1$ Па) определённая часть потока металлических частиц достигает анода и осаждается на образцах, прикреплённых к нему. При повышении давления частицы металла в результате увеличения числа столкновений с молекулами газа всё больше теряют направленную скорость и меньшее количество их доходит до анода. Начиная с определённого давления ($p > 6,6$ Па) конденсат на аноде практически не осаждается. В этом же диапазоне давлений начинается увеличение межэлектродного напряжения. При этом плазма, примыкающая к аноду, становится чисто газовой и, таким образом, можно говорить о появлении газовой ступени разряда.

Зависимость напряжения на электродах ДВДР от давления рабочих газов (аргона и азота) была исследована на установке, приведенной на рис. 4.2, б. Результаты этих исследований показаны на рис. 4.4.

Как видно, различия в поведении кривых для разных газов наиболее сильно проявляются в области давления $p > 1$ Па, где диссоциация азота максимальна. Это связано с тем, что энергетические затраты в разряде на активацию (диссоциацию и ионизацию) азота превышают соответствующие затраты в одноатомном аргоне, и для обеспечения в отмеченном диапазоне давлений постоянства тока дуги на азоте ($I_d = 100$ А) напряжение на разряде повышается.

Проведены эксперименты по определению мощности, выделяемой на электродах разряда и в межэлектродном пространстве, в зависимости от величины давления рабочего газа. Анод располагался на расстоянии 450 мм от отверстия камеры, через которое осуществляется электронная эмиссия (см. рис. 4.2, б).

Мощность разряда определяется как

$$P_{\text{разр}} = U_{\text{разр}} \cdot I_{\text{разр}},$$

где $U_{\text{разр}}$ и $I_{\text{разр}}$ – напряжение и ток разряда соответственно.

Рассмотрена мощность, расходуемая в первой ступени разряда, в газовой (второй) ступени и на аноде. Как показали эксперименты, напряжение на первой ступени разряда в широком интервале давлений меняется незначительно и составляет для титанового катода в атмосфере азота и аргона ~ 18 В.

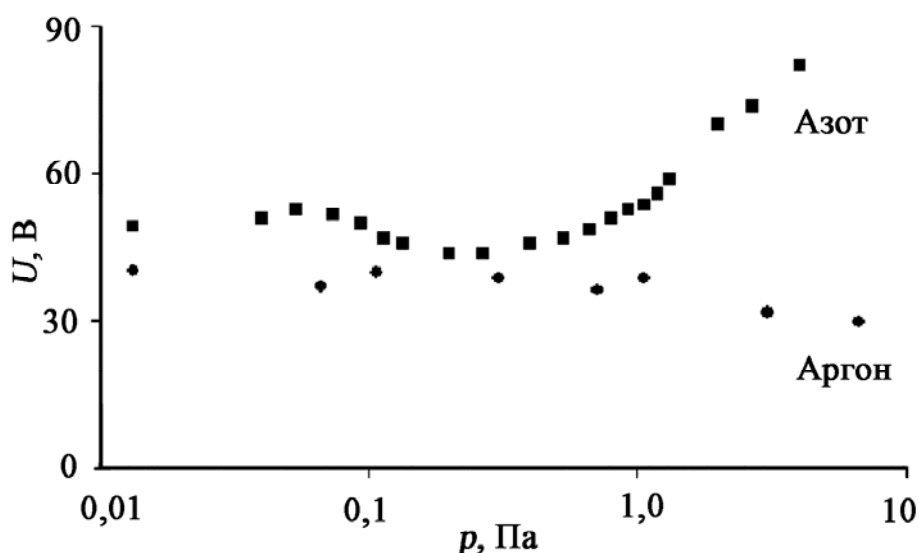


Рис. 4.4. Зависимость напряжения на электродах ДВДР от давления азота и аргона

поэтому мощность, расходуемая в первой ступени разряда, была практически постоянной и при токе разряда 100 А составляла 1,8 кВт.

Мощность, расходуемая во второй (газовой) ступени, определяется как разность между общей мощностью разряда $P_{\text{разр}}$ и мощностью в первой ступени. Эта мощность расходуется на нагрев анода и активацию газа во второй ступени разряда. Значения мощности разряда, выделяемой на аноде, получены методом калориметрирования при измерении разности температур воды на входе и выходе системы охлаждения анода и её расхода в единицу времени.

Трактовки результатов по распределению мощностей в разряде удобнее производить путём введения понятия относительной мощности K : на первой ступени - $P_{1\text{ ст}}/P_{\text{разр}}$, на активацию газа - $P_{\text{акт}}/P_{\text{разр}}$, на аноде - $P_{\text{а}}/P_{\text{разр}}$. Результаты зависимости этих мощностей

от давления азота и аргона при токе разряда 100 А в относительных единицах приведены на рис. 4.5.

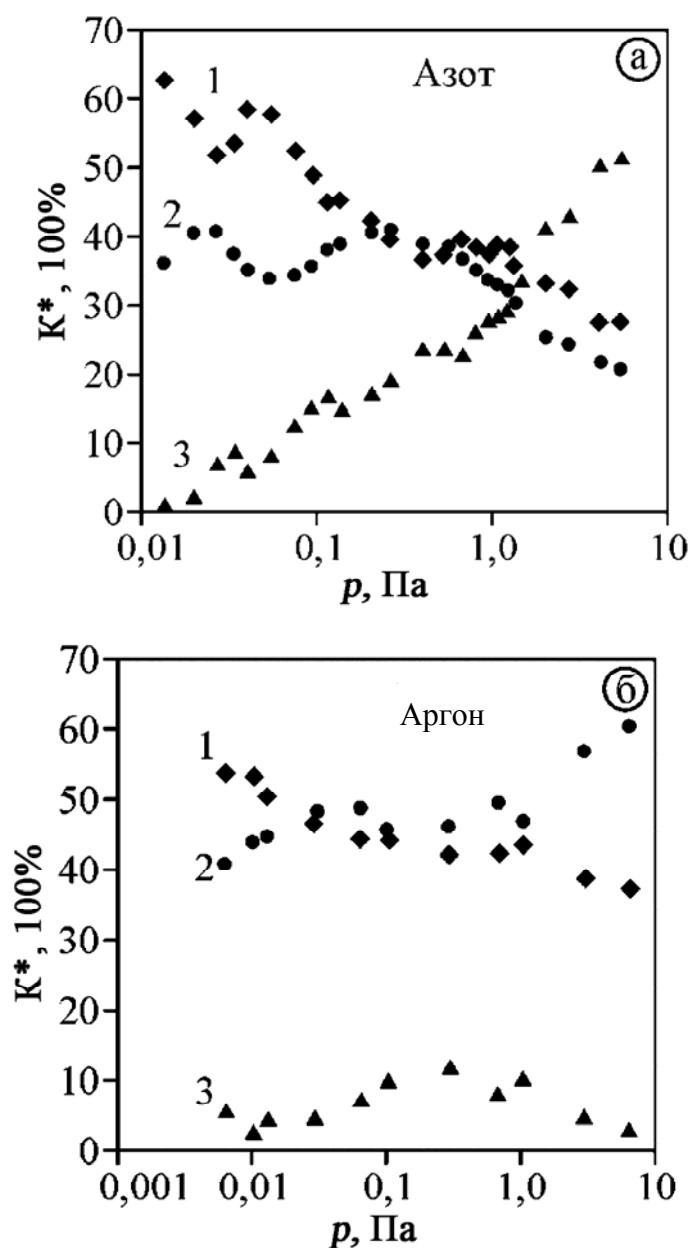


Рис. 4.5. Зависимость относительной мощности, выделяемой на аноде (1), на первой ступени (2) и на активацию газа (3) от давления азота и аргона

Как видно из этого рисунка, мощность, выделяемая в первой ступени в диапазоне давлений азота 0,01...1 Па, практически не меняется и составляет около 40 % по отношению к мощности всего разряда. При этом зависимость мощности, рассеиваемой на аноде, от давления азота в этом диапазоне характеризуется её снижением от 60 до 40 %, а на активацию газа в объёме вакуумной камеры – увеличением от 0 до ~ 40 %. Поэтому, как следует из хода кривых, эффективный нагрев изделий, являющихся анодом, в атмосфере азота следует производить в

диапазоне низких давлений. Нагрев в азоте более эффективен, чем в аргоне, поскольку напряжение разряда более высокое (см. рис. 4.4).

Полученные результаты по энергозатратам на активацию газа во второй ступени находятся в соответствии с результатами температурных измерений на образце, приведенными на рис. 4.6.

Образец $20 \times 20 \times 2$ мм был установлен в центре камеры на расстоянии 225 мм от анода и находился под «плавающим» потенциалом. Температура образца измерялась с помощью хромель–алюмелевой термопары. Видно, что с ростом давления газа образец в азоте нагревался до более высоких температур, чем в аргоне.

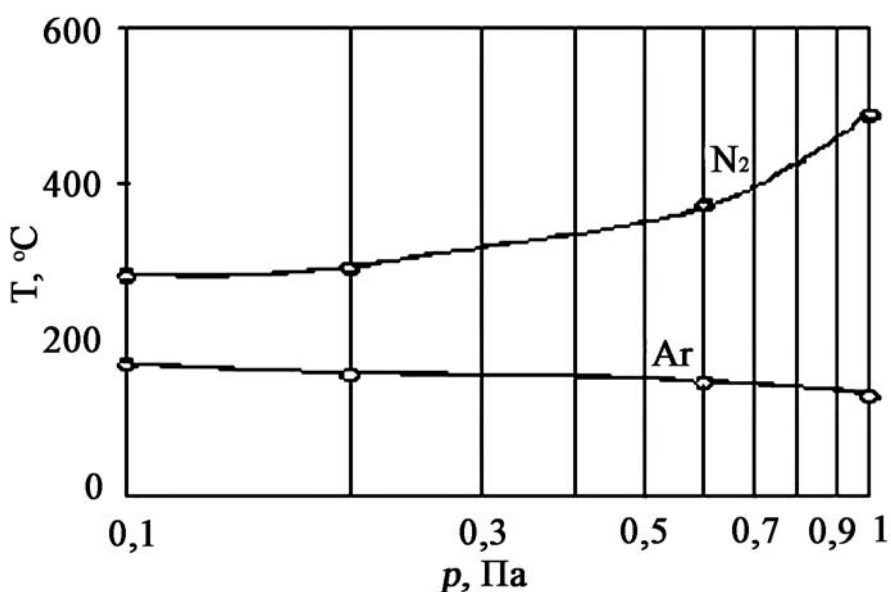


Рис. 4.6. Зависимость температуры образца от давления газа во второй ступени ДВДР

Если рабочий объем второй ступени термоизолировать от стенок вакуумной камеры, например с помощью экранов, то при рекомбинации ионов и возбужденных молекул газовой плазмы на этих экранах энергия, потраченная на активацию молекул газа, будет передаваться экранам, которые служат внешним источником тепла для нагрева изделий, помещенных в данный объем. При этом процесс нагрева можно производить в широком диапазоне давлений без снижения его эффективности.

Проведены измерения величины предельного тока газовых ионов, который можно извлечь из второй ступени ДВДР. В установке, показанной на рис. 4.2 б, соосно с вакуумной камерой располагался патрубок диаметром 300 мм и длиной 480 мм. Этот патрубок был электрически связан с катодом. Измеряли ток ионов $I_{\text{ион}}$, попадающих на патрубок, в зависимости от тока разряда $I_{\text{разр}}$ в интервале давлений

0,1...10 Па в азоте и аргоне. На рис. 4.7 приведена зависимость отношения $K_u = I_{\text{ион}} / I_{\text{разр}}$ от давления газа.

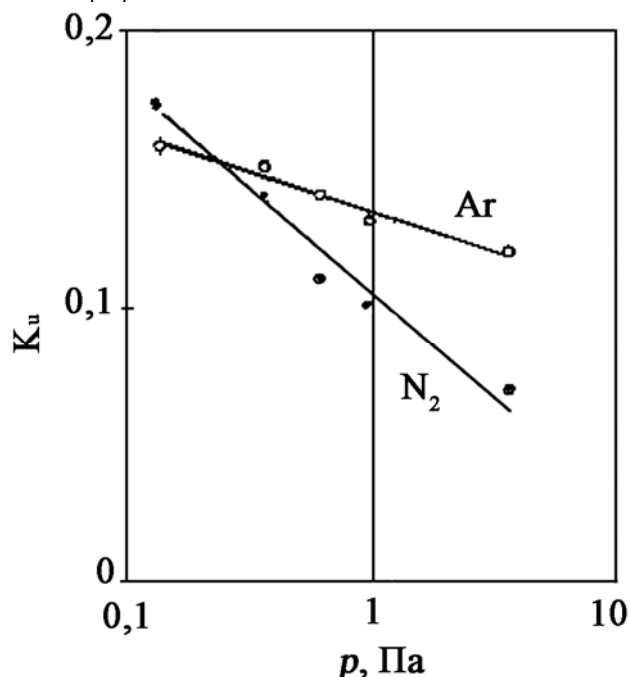


Рис. 4.7. Зависимость отношения тока газовых ионов к току разряда от давления аргона и азота

Как видно из рисунка, максимальные значения тока ионов для обоих газов находятся в пределах 15...20 % от тока разряда и с ростом давления наблюдается снижение этих показателей, особенно существенное для азота. Близкие результаты были получены в случае, когда вместо патрубка коллектором ионов служили стенки вакуумной камеры.

4.2. Сжатый вакуумно-дуговой разряд (СВДР)

4.2.1. Общая часть

Вакуумно-дуговой разряд с холодным катодом в среде рабочего газа является мощным генератором газометаллической плазмы. Однако при размещении электродов (анода и катода) в одном пространстве разряд не обеспечивает высокой степени ионизации рабочего газа. При больших значениях электронного тока в разряде (электронная эмиссия с поверхности катода ограничивается только параметрами внешней электрической цепи и теплофизическими свойствами катода) энергия электронного компонента плазмы в положительном столбе разряда составляет всего несколько электрон-вольт [5, 6]. Такая энергия явно недостаточна для ионизации газовой молекулы прямым электронным ударом (возможна только ступенчатая ионизация газовой молекулы и ионизация в результате перезарядки при ион-молекулярных столкновениях). Повысить энергию электронов путем увеличения напряжённости электрического поля в разрядном промежутке не

представляется возможным, так как вольт-амперная характеристика вакуумно-дугового разряда имеет вид прямой, слабо наклонённой к оси токов. Даже небольшое по величине приращение напряжения на разряде приводит к резкому увеличению разрядного тока. Максимальной вероятностью ионизации обладают электроны с энергией $\sim 50 \dots 200$ электронвольт [7]. Обеспечить такую энергию электронов в положительном столбе плазмы вакуумно-дугового разряда стало возможным с использованием сжатого электрического разряда.

Авторы работы [8] описали разряд, у которого из положительного столба тлеющего разряда, находящегося при относительно высоком давлении ($10 \dots 100$ Па) в одной камере, под воздействием электрического поля анода, расположенного в другой камере с низким давлением ($0,01$ Па), через отверстие небольшого диаметра ($0,5 \dots 1$ мм) извлекались электроны. Последние ионизировали газ в струе газа, истекающего из области высокого давления в область низкого давления (рабочую камеру с обрабатываемым изделием). Отверстие имело вид сопла, в котором происходило газодинамическое ускорение газа. Это устройство использовалось авторами как источник низкоэнергетических ионов для получения плёнок GaN.

В работах [9-12] описана ещё одна разновидность сжатого электрического разряда – сжатый вакуумно-дуговой разряд (СВДР). Особенность этого разряда заключается в том, что пространство положительного столба вакуумно-дугового разряда, заключённое между катодом 1 и анодом 2, перегородкой 3 с системой отверстий 4 (рис. 4.8), делится на катодную 5 и анодную 6 области.

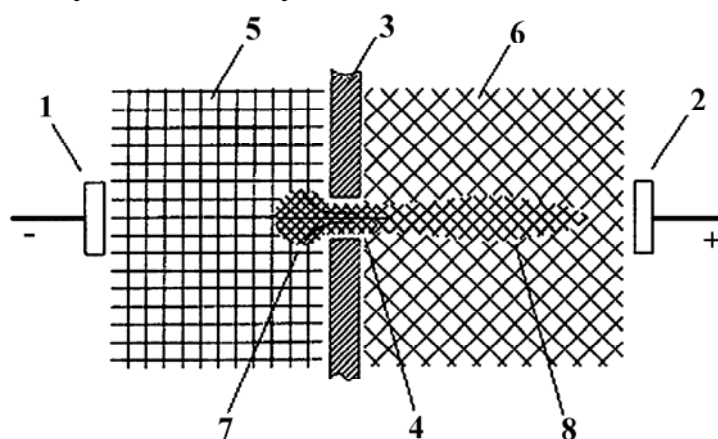


Рис. 4.8. Схема формирования СВДР:

- 1 – катод вакуумно-дугового разряда; 2 – анод; 3 – перегородка;
4 – отверстие; 5 – катодная область СВДР; 6 – анодная область
СВДР; 7 – зона падения напряжения в плазме (зона ускорения);
8 – пространство движения электронов*

В отверстиях сечение плазмы снижается, вследствие чего возрастает сопротивление плазменного столба в зоне 7 отверстий и, как следствие,

падение напряжения в указанной зоне. Электроны газометаллической плазмы из области 5 в возросшем падении напряжения приобретают дополнительную энергию, которая используется для ионизации газа в анодной области вакуумной камеры. В пространстве 8 электроны движутся за счёт энергии, полученной в зоне 7, постепенно теряя её при неупругих столкновениях с молекулами нейтрального газа.

На рис. 4.9 приведены фотографии СВДР в анодной и катодной областях установки.

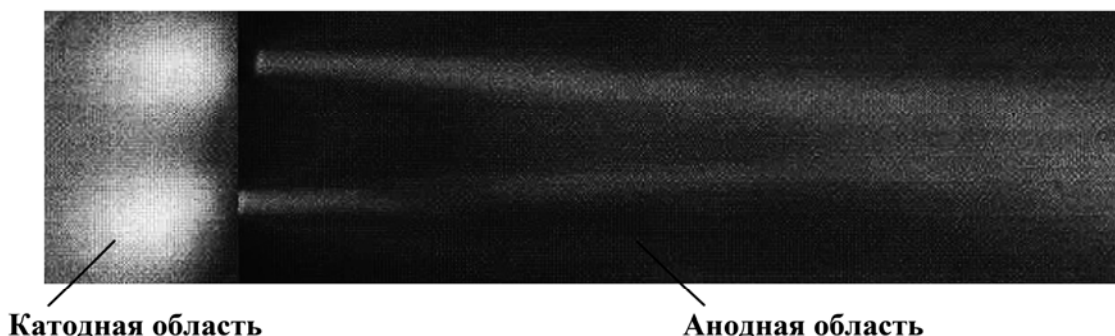


Рис. 4.9. Фотографии СВДР в анодной и катодной областях установки.

Струи плазмы образованы отверстиями диаметром 12 мм. Энергия электронов – 160 эВ. Расстояние между отверстиями – 50 мм.

Ток разряда – 50 А. Давление аргона - 0,5 Па

Струи (поток электронов) в анодной области по мере удаления от отверстий теряют свою интенсивность из-за соударений с молекулами нейтрального газа и его ионизации, что сопровождается уменьшением светимости струй. Сближение струй происходит вследствие электромагнитного взаимодействия двух параллельных электронных потоков, движущихся в одном направлении. При количестве отверстий более двух сближаются струи, исходящие из крайних отверстий. Из катодной области осуществляется эмиссия электронов в анодную область. В установках с вакуумно-дуговым разрядом, в которых между катодом и анодом отсутствуют какие-либо препятствия, перенос тока между ними производится электронами по всему сечению положительного столба плазмы, заключённой в межэлектродном пространстве. Перегородка между катодом и анодом с отверстиями небольшого сечения в значительной мере ограничивает количество электронов, участвующих в переносе электрического тока. Поскольку величина тока является произведением количества движущихся в единицу времени электронов на их скорость, то для его поддержания на необходимом уровне нужно, чтобы скорость электронов возросла. Скорость электронов возрастает вследствие роста напряжённости электрического поля в зоне, где сечение плазменного потока ограничено (в зоне отверстий). Зона, в которой наблюдается повышение напряжённости электрического поля, характеризуется более ярким

свечением газа из-за увеличения в этой области ионизации и возбуждения молекул газа. Чем больше величина тока СВДР, тем более протяжённая зона свечения в катодной области. Зона невозмущённой плазмы, в которой напряжённость электрического поля невелика, на фотографии имеет вид однородного более тусклого свечения.

Вышесказанное иллюстрируется распределением потенциала в установке СВДР, схема которой показана на рис. 4.10.

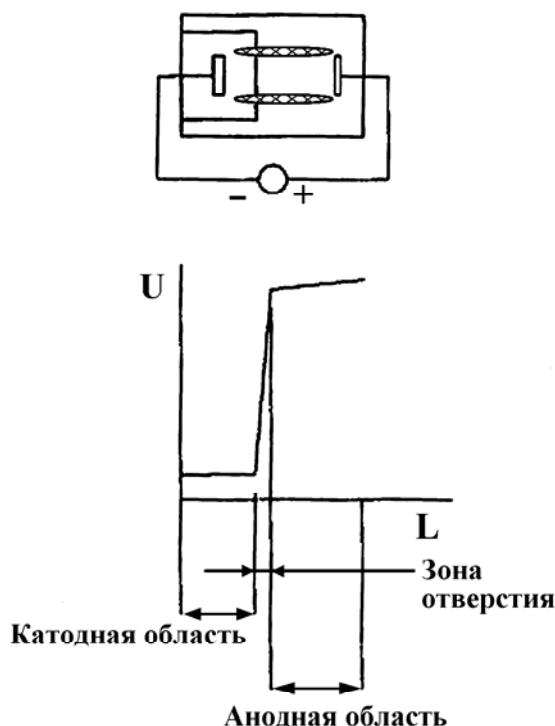


Рис. 4.10. Распределение электрического потенциала в СВДР относительно элементов его конструкции

4.2.2. Конструктивные особенности электродугового ускорителя электронов

Конструктивная схема ускорителя электронов приведена на рис. 4.11. Установка содержит холодный катод 1 вакуумно-дугового разряда, расположенный в эмиссионной камере 2. Геометрические размеры эмиссионной камеры определяются только конструктивными соображениями. Эмиссионная камера отделена от рабочей камеры 6 перегородкой 3. В перегородке имеется отверстие 4 небольшого диаметра. Экран 7 препятствует попаданию частиц материала катода в рабочую камеру. Электропитание ускорителя электронов производится с помощью источников питания: эмиттера электронов 8 и сжатого разряда 9. Резисторы 10 и 11 служат для ограничения и регулировки тока. Эмиссионная 2 и рабочая 6 камеры изолированы относительно друг друга изолятором 12. Экран 13 защищает зазор между эмиссионной и рабочей камерами от проникновения в него плазмы. Установка

содержит также откачную систему, обеспечивающую получение высокого вакуума, и автоматическую систему подачи рабочего газа, задающую его давление.

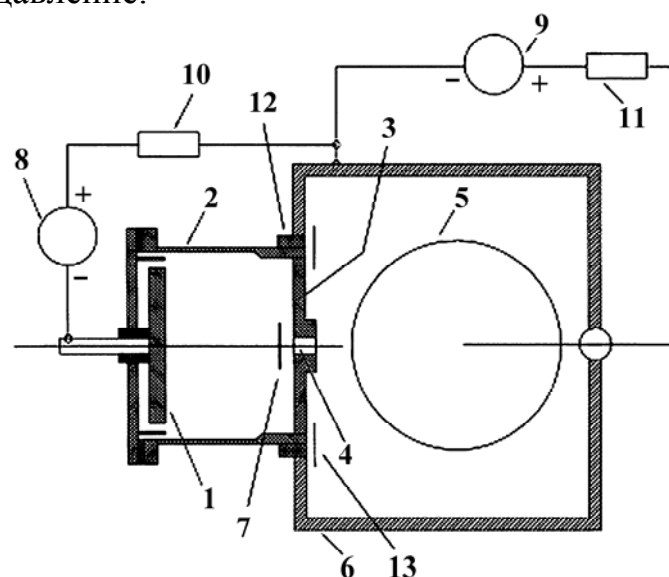


Рис. 4.11. Принципиальная схема ускорителя электронов на основе СВДР: 1 – катод вакуумно-дугового испарителя; 2 – эмиссионная камера; 3 – перегородка эмиссионной камеры; 4 – отверстие; 5 – изделие; 6 – вакуумная камера; 7 – экран; 8, 9 – источники питания вакуумно-дугового эмиттера электронов и СВДР; 10, 11 – балластные резисторы; 12 – изолятор, 13 – экран

На рис. 4.12 показана фотография экспериментального макета электронного ускорителя в разобранном состоянии.

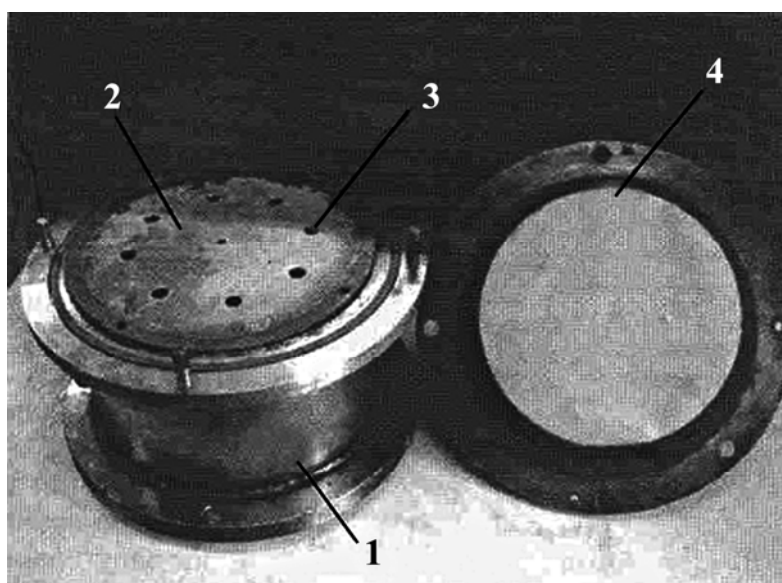


Рис. 4.12. Фотография экспериментального макета электронного ускорителя в разобранном состоянии: 1 – эмиссионная камера; 2 – перегородка; 3 – отверстия; 4 – катод СВДР

После достижения в рабочей камере 6 (см. рис. 4.11) давления $\sim 0,001$ Па в нее напускают аргон до давления $0,1 \dots 1$ Па. При включении источника питания 8 эмиттера электронов между катодом 1 эмиттера электронов и стенками эмиссионной камеры 2 (анодом эмиттера электронов) возбуждается вакуумно-дуговой разряд. Включением источника питания 9 СВДР создают электрическое поле между изделием 5 и газометаллической плазмой в эмиссионной камере 2. Электроны газометаллической плазмы из эмиссионной камеры 2 ускоряются в электрическом поле вблизи отверстия 4 и ионизируют рабочий газ в камере 6, образуя в ней плазму рабочего газа, и прогревают изделие 5.

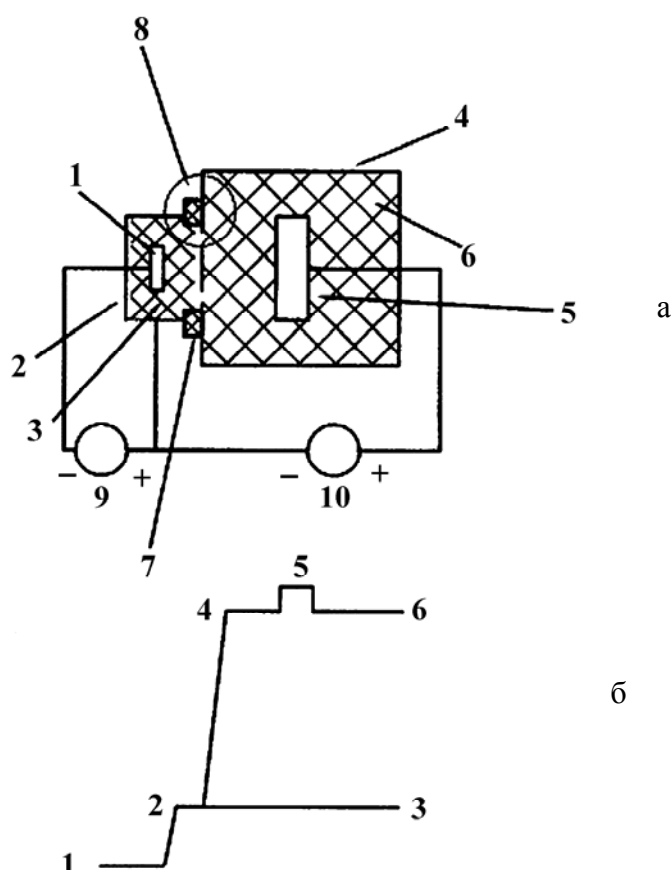


Рис. 4.13. Схема вакуумно-дугового ускорителя электронов с электрически изолированными рабочей и эмиссионной камерами (а) и распределение потенциалов между элементами ускорителя (б):
 а) 1 - катод вакуумно-дугового эмиттера электронов; 2 - эмиссионная камера; 3 - газометаллическая плазма; 4 - рабочая камера;
 5 - обрабатываемое изделие-анод СВДР; 6 - плазма рабочего газа;
 7 - изолятор; 8 - наиболее вероятная область возникновения электрических пробоев; 9 - источник питания эмиттера электронов;
 10 - источник питания СВДР;
 б) 1 - потенциал катода; 2, 3 - потенциалы эмиссионной камеры и газометаллической плазмы; 4, 6 - уровни потенциалов камеры и газовой плазмы СВДР; 5 - потенциал анода СВДР (изделия)

Конструкция ускорителей электронов может различаться по принципу соединения эмиссионной и вакуумной (рабочей) камер, когда камеры электрически изолированы (рис. 4.13) или электрически соединены (рис. 4.14).

Для выяснения роли изолятора 7 (см. рис. 4.13, *а*) между эмиссионной и рабочей камерами рассмотрим распределение потенциалов между основными элементами ускорителя. Схематически оно показано на рис. 4.13, *б*. За нулевой потенциал принят потенциал катода эмиттера электронов. В области катодного падения потенциала, размеры которой составляют доли миллиметра, потенциал скачком возрастает до значения 3 (оно зависит от материала катода, способа удержания катодного пятна на поверхности катода и - в меньшей мере - от давления рабочего газа). Поскольку напряжённость электрического поля внутри газометаллической плазмы 3 (см. рис. 4.13, *а*) невелика (менее 1 В/м) [6], то практически такой же потенциал имеет анод вакуумно-дугового разряда, которым служат стенки эмиссионной камеры. Этот потенциал в зависимости от материала катода и вида стабилизирующего катодные пятна приспособления (экраны или магниты) колеблется от 16 до 30 В. Потенциал 5 изделия (в данном случае – анода) равен напряжению источника питания 9. Поскольку рабочая камера 4 изолирована от эмиссионной камеры 2, то она находится под «плавающим» потенциалом относительно газовой плазмы в рабочем объёме. Как правило, этот потенциал ниже на несколько вольт потенциала анода. Из рис. 4.13, *б* следует, что основное падение потенциала (практически равное напряжению источника питания СВДР) сосредоточено в пространстве между эмиссионной и рабочей камерами в зоне изолятора 7 (см. рис. 4.13, *а*). Поэтому здесь существует большая вероятность электрического пробоя. Чтобы уменьшить эту вероятность, необходимо снизить напряжённость электрического поля в указанной зоне. Достаточно установить экран 13 (см. рис. 4.12), препятствующий проникновению газовой плазмы в опасную зону, и вероятность электрического пробоя между стенками рабочей камеры и изделием будет снижена. В этом заключается роль изолятора и экрана.

Для сравнения на рис. 4.14 показано распределение потенциала между элементами ускорителя, у которого эмиссионная и рабочая камеры электрически соединены, т.е. находятся под одним потенциалом (точки 3, 2, 4 на рис. 4.14, *б*). Поскольку потенциал 6 газовой плазмы близок к потенциалу 5 анода, то между камерой и газовой плазмой возникает напряжение, практически равное напряжению источника питания 8 (десятки и сотни вольт).

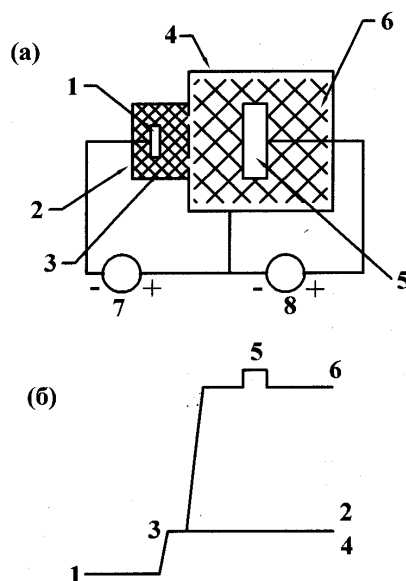


Рис. 4.14. Схема вакуумно-дугового ускорителя электронов с электрически связанными рабочей и эмиссионной камерами (а) и распределение потенциалов между элементами ускорителя (б):
 а) 1 - катод вакуумно-дугового эмиттера электронов; 2 - эмиссионная камера; 3 – газометаллическая плазма; 4 - рабочая камера; 5 - обрабатываемое изделие-анод СВДР; 6 - плазма рабочего газа; 7 - источник питания эмиттера электронов; 8 - источник питания СВДР;
 б) 1 - потенциал катода; 2, 3, 4 - потенциалы газометаллической плазмы, эмиссионной и рабочей камер; 5 - потенциал анода СВДР (изделия); 6 - потенциал газовой плазмы СВДР

При столь высоких значениях напряженности электрического поля очень велика вероятность электрического пробоя между камерой и плазмой с образованием катодных пятен на стенках камеры. Этот пробой, как правило, возникает в откачных трубопроводах, на поверхности которых имеются следы рабочей жидкости паромасляного и форвакуумного насосов, а также в зонах с максимальной плотностью плазмы.

Возможны две схемы подключения источников питания, различающиеся местом подключения ограничивающего ток резистора 8. Это типичные двухконтурные схемы протекания токов. В схеме (рис. 4.15) резистор 8 установлен в цепи анода эмиттера электронов, что обеспечивает полную независимость разряда в цепях эмиттера электронов и СВДР. Изменение параметров СВДР или его прекращение вследствие случайных причин не приводит к изменению параметров в цепи эмиттера электронов. Ток I , протекающий в цепи катода 1, равен

$$I = I_1 + I_2, \quad (4.1)$$

где I_1 – ток в цепи анода эмиттера электронов; I_2 – ток СВДР.

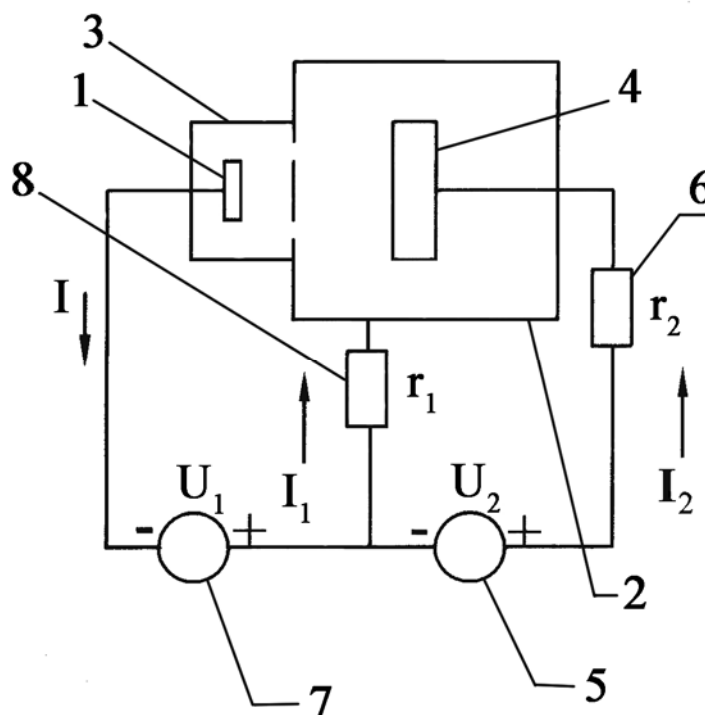


Рис. 4.15. Схема электронного ускорителя с резистором r_1 в цепи анода эмиттера электронов: 1 - катод; 2 - рабочая камера; 3 - эмиссионная камера; 4 - изделие; 5 - источник питания СВДР; 6 - балластный резистор; 7 - источник питания эмиттера электронов; 8 - резистор эмиттера электронов

Практика показывает, что нецелесообразно выбирать напряжение источника питания 7 ниже 40...50 В (это утверждение относится к источникам питания с жёсткой вольт-амперной характеристикой и балластным резистором, ограничивающим ток разряда).

Ток I_1 выбирают из условия его равенства минимальному току стабильного существования дугового разряда. Для испарителей с изолированным экраном, ограничивающим рабочую поверхность катода, этот ток составляет ~ 100 А (для катодов, изготовленных из нержавеющей стали или титана).

Ток I_2 и напряжение U_2 выбирают из условия получения необходимой для конкретного технологического процесса мощности СВДР.

Схема обладает высокой стабильностью работы, не имеет ограничений по току СВДР, однако характеризуется повышенным расходом электроэнергии.

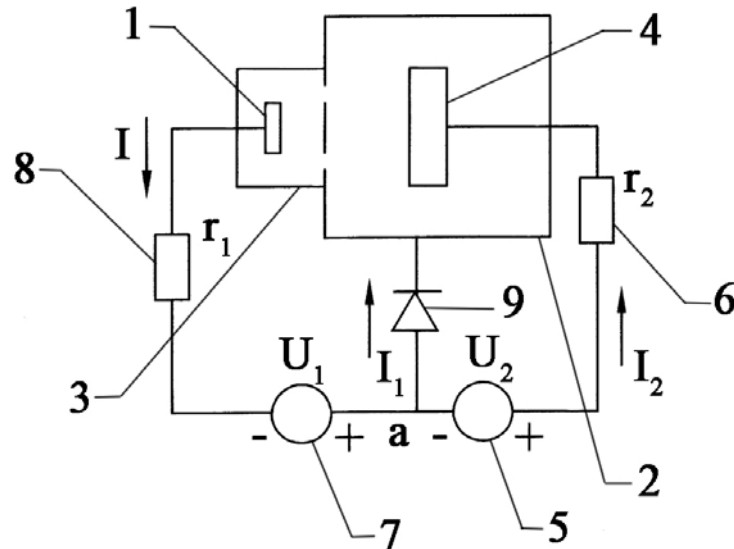


Рис. 4.16. Схема электронного ускорителя с дополнительным источником питания и общим резистором в цепи катода эмиттера электронов: 1 - катод; 2 - рабочая камера; 3 - эмитсионная камера; 4 - изделие; 5 - источник питания СВДР; 6 - балластный резистор СВДР; 7 - источник питания эмиттера электронов; 8 - резистор эмиттера электронов и СВДР; 9 – диод

В схеме на рис. 4.16 резистор 8 является общим для цепи эмиттера электронов и СВДР. Ввиду этого потенциал точки *a* должен зависеть как от тока I_1 , так и от тока I_2 . Но потенциал рабочей и эмитсионной камер относительно катода является постоянным и практически мало зависит от тока разряда. (Напряжение на электродах вакуумно-дугового разряда практически не зависит от тока разряда.) Неизменность потенциала в точке *a* можно обеспечить, только если ток в цепи резистора r_1 8 остается неизменным вне зависимости от изменения тока I_2 . Это может произойти лишь в том случае, если при повышении тока I_2 на эту же величину уменьшается ток I_1 . Тогда падение напряжения на резисторе 8 остаётся неизменным. В такой схеме подключения резистора 8 соблюдается соотношение

$$I = I_1 + I_2 = \text{const.} \quad (4.2)$$

Работоспособность этой схемы электронного ускорителя обеспечивается при $I = I_1 + I_2 > I_{\min.}$ ($I_{\min.}$ – минимальный ток стабильного существования вакуумно-дугового разряда).

Электрическую мощность P , затрачиваемую на ускорение электронного потока для обеих схем, можно представить как

$$P = U_1 (I_1 + I_2) + U_2 I_2. \quad (4.3)$$

Первый член этого выражения можно рассматривать как электрическую мощность, затрачиваемую на эмиссию электронного потока, и она тем выше, чем больше значение тока I_2 .

Второй член определяет мощность, непосредственно затрачиваемую на ускорение электронного потока и используемую на нагрев изделия.

В схеме по рис. 4.15 мощность, затрачиваемая на эмиссию электронного потока, увеличивается с ростом тока I_2 и, следовательно, возрастает полная мощность, потребляемая ускорителем электронов.

В схеме по рис. 4.16 мощность, потребляемая на эмиссию электронов, - величина постоянная, поскольку $I = I_1 + I_2 = const$, это способствует снижению полной мощности, потребляемой ускорителем электронов. Если, например, $I_1 \leq I_2$, то практически двухконтурная схема потребления энергии в этой схеме вырождается в одноконтурную (поскольку ток I_1 отсутствует) и вся энергия двух источников направлена на увеличение энергии электронного потока.

4.2.3. Экспериментальная установка и исследование параметров ускорителя электронов

Эксперименты по определению ряда электрических параметров разряда проводились в установке, схема которой изображена на рис. 4.11. К рабочей камере 6 примыкает эмиссионная камера 2, где расположен титановый катод 1 вакуумно-дугового испарителя (диаметром 200 мм). В перегородке 3 эмиссионной камеры имеется отверстия 4 (таких отверстий может быть до 30). Напротив отверстия установлен массивный медный цилиндр – анод-калориметр 5 (диаметром 200 мм, высотой 76 мм, массой 21,31 кг). Цилиндр является анодом СВДР и используется для калориметрических измерений. С тыльной (по отношению к отверстиям) стороны цилиндра установлена хромель-алюмелевая термopapa. Электропитание ускорителя электронов осуществляется от выпрямителей 8 и 9 с жёсткой характеристикой, выполненных по трёхфазной мостовой схеме (схеме Ларионова). Выпрямитель 10 состоит из шести диодов, а выпрямитель 12 - из двух диодов и четырех тиристоров (по два в каждой из противоположных ветвей выпрямителя). В управляющих цепях четырёх силовых тиристоров установлены выключатели. Выключатели обеспечивают провалы выпрямляемого тока до нулевого значения. При включенных четырёх выключателях форма тока на осциллограмме не имеет провалов. Во всех остальных случаях в форме тока наблюдаются провалы, длительность которых определяется числом отключенных тиристоров. В момент провала происходит отключение СВДР, а также прекращение дуговых пробоев, если они возникли. В начальный момент проведения технологического процесса все выключатели отключены.

Затем они последовательно включаются, чем обеспечивается безаварийное проведение технологического процесса.

Вышесказанное иллюстрирует рис. 4.17, на котором приведены осциллограммы тока в цепи СВДР при различных комбинациях включения тиристоров выпрямителя 9.



Рис. 4.17. Осциллограммы тока в цепи СВДР при включении выключателей в цепи выпрямителя СВДР

Определены параметры, необходимые для проектирования ускорителя. Эффективность (η) прогрева изделий с помощью электронного ускорителя определялась как

$$\eta = P_{\text{тепл}}/P, \quad (4.4)$$

где $P_{\text{тепл}}$ – мощность, затрачиваемая на нагрев изделий; P – общая электрическая мощность, подводимая к электродам ускорителя СВДР.

При проведении эксперимента резистор 11 закорочен, перемычка, соединяющая резистор 10 с корпусом вакуумной камеры 6, отсутствует, величина балластного резистора 15 – 0,2 Ом, расстояние между торцом медного цилиндра и перегородкой с отверстиями – 50 мм. В перегородке 4 имеется 12 отверстий диаметром 12 мм. Фотография реальной картины эксперимента изображена на рис. 4.18.

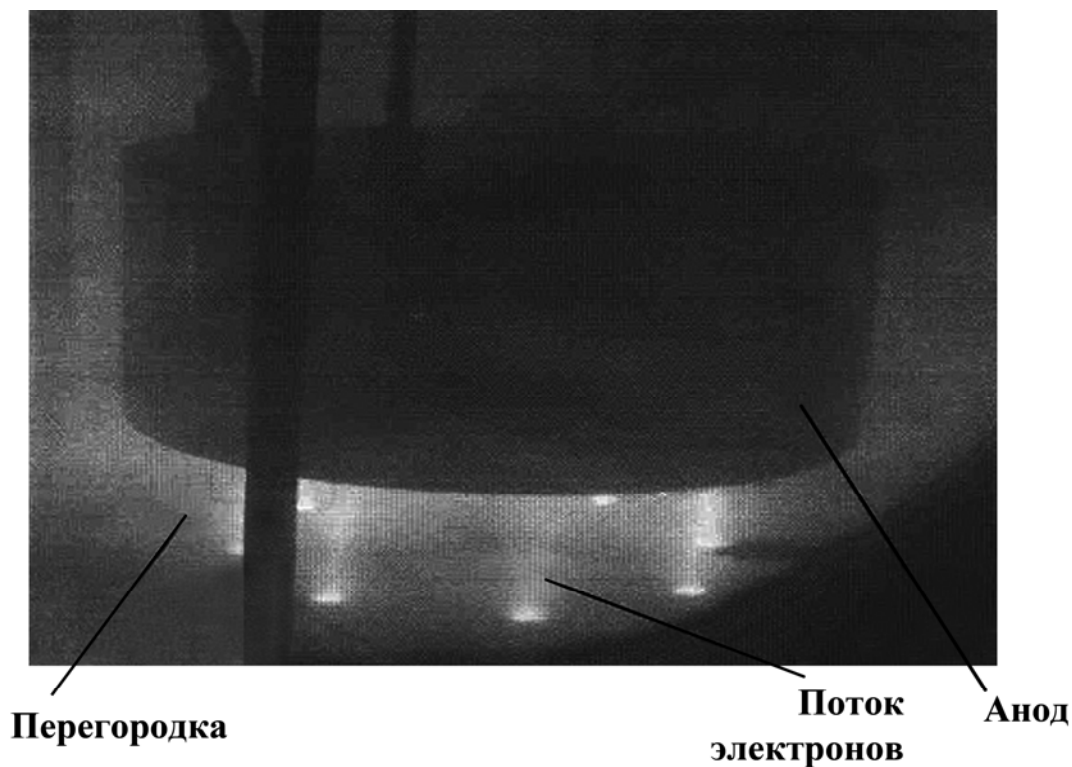


Рис. 4.18. Устройство для исследования скорости нагрева анода калориметра

Заданы близкие к максимальным для данной установки параметры разряда, а именно: суммарное напряжение двух источников питания – 240 В; ток СВДР - 90 А; давление газа в камере - 0,7 Па. При этих параметрах определена зависимость подъема температуры от времени. Полученная кривая сравнивалась с кривыми подъема температуры, полученными расчётным путём для различных мощностей прогрева. (При расчётах степень черноты медного окисленного цилиндра была принята 0,8.) Расчётные и экспериментальные графики приведены на рис. 4.19.

Сравнение экспериментальной кривой с расчётными кривыми показывает, что она практически совпадает с расчётной кривой для 15 кВт. Таким образом, установлено, что в условиях эксперимента на нагрев медного цилиндра расходуется 15 кВт, что соответствует ~ 70 % от общей подводимой мощности (21,6 кВт). Совершенно очевидны энергетические потери в эмиссионной камере, идущие на испарение катода, ионизацию газа и эмиссию электронов ($P = U_{\text{эмит}} \cdot I = 1,8 \text{ кВт}$). Кроме того, часть подводимой энергии затрачивается на нагрев балластного резистора ($P_{\text{бал}} = I^2 \cdot R \sim 1,6 \text{ кВт}$). Остаётся невыясненной доля ~ 15 % подводимой энергии. Можно предположить, что она утилизируется на стенках рабочей камеры при рекомбинации на ней ионов газовой плазмы рабочего газа.

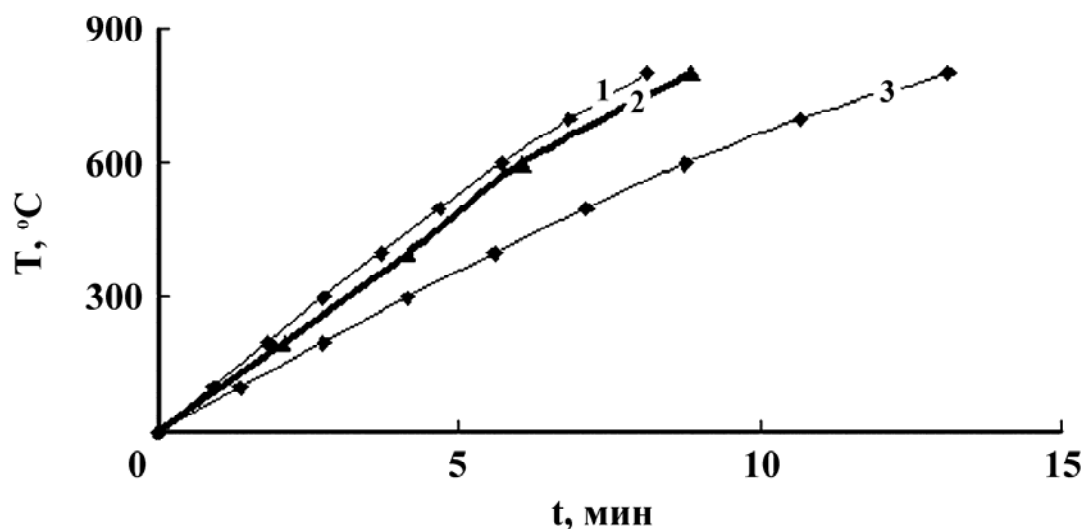


Рис. 4.19. Зависимость температуры медного цилиндра от времени прогрева. Кривые 1 и 3 - расчетные, кривая 2 определена экспериментально

Для выяснения зависимости мощности прогрева от конструктивных параметров ускорителя проведены эксперименты по определению влияния параметров отверстий (их диаметра и количества) на величину плотности тока через отверстие (в сечении отверстия).

Определена зависимость плотности тока через отверстие от диаметра отверстия при различных давлениях рабочего газа. В качестве рабочего газа в экспериментах был использован аргон (выбранный диапазон давлений аргона характеризуется высокой стабильностью СВДР). Эксперимент проводился с отверстиями диаметрами 7, 11, 14 и 20 мм. Выбор такого диапазона диаметров определялся следующим образом. При диаметре отверстия менее 7 мм СВДР нестабилен и в рабочем диапазоне давлений плохо возбуждается. В частности, при диаметре 7 мм разряд не возбуждался при давлениях менее 0,4 Па. При диаметре отверстия 20 мм ток через отверстие достигает больших значений, что не всегда приемлемо при создании однородных электронных потоков на больших поверхностях. Плотность тока определялась как величина тока СВДР через одно отверстие, отнесённая к площади отверстия. Результаты эксперимента приведены на рис. 4.20.

Из приведенного на рисунке 4.20 графика видно, что плотность тока через отверстие определяется давлением аргона и диаметром отверстия. При их увеличении плотность тока разряда через отверстие возрастает. Только при самых низких давлениях исследованного диапазона (1,33 Па) она практически неизменна для всех исследованных диаметров. Чем выше рабочее давление, тем больше скорость роста плотности тока. При необходимости создания электронных потоков с максимальной мощностью на небольших поверхностях (например, для

разогрева металла в тиглях) применение отверстий большего диаметра предпочтительней, поскольку (см. рис. 4.20) максимальная плотность электронного тока через отверстия относится к большим диаметрам и быстро растёт с возрастанием рабочего давления.

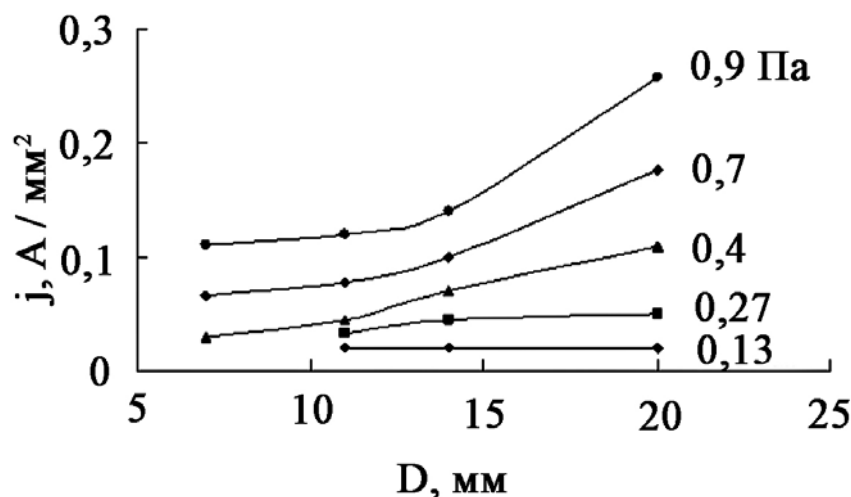


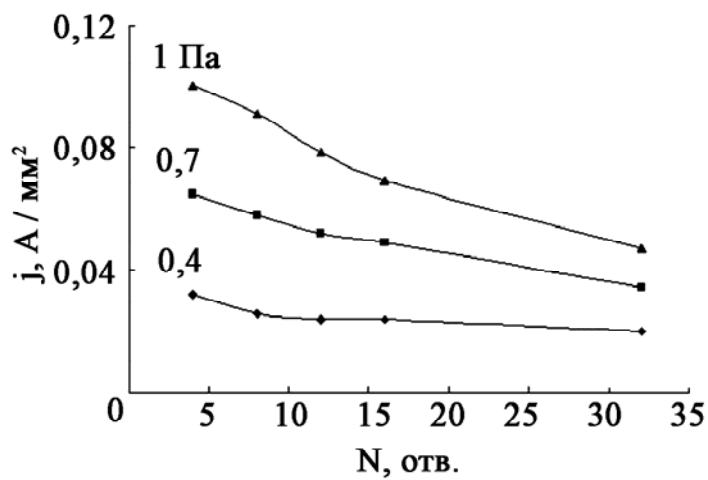
Рис. 4.20. Зависимость плотности тока через отверстие от диаметра отверстия при различных давлениях аргона.
Напряжение на электродах СВДР – 150 В

Показано, что изменение количества отверстий также оказывает влияние на плотность тока через них. Измерения проводились для тех же диаметров отверстий (7, 11, 14 и 20 мм). Из приведенных на рис. 4.21 графиков видно:

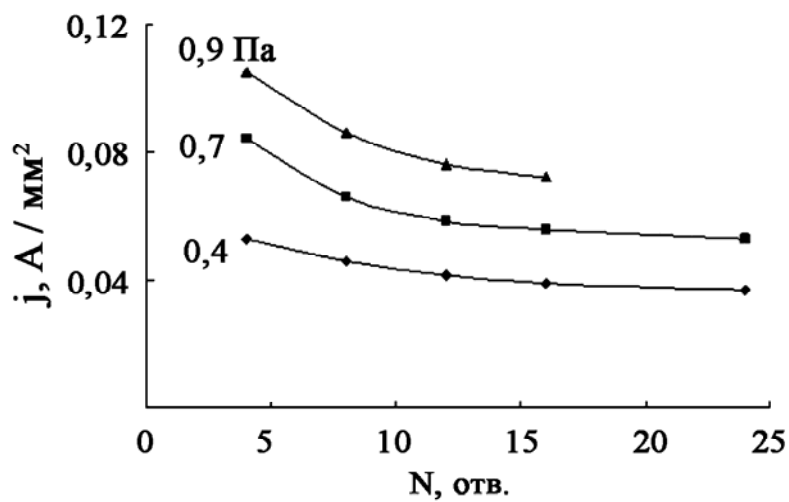
- в исследованном диапазоне давлений плотность электронного тока через одно отверстие снижается при увеличении количества отверстий;
- скорость снижения плотности электронного тока возрастает по мере повышения давления рабочего газа и увеличения диаметра отверстия.

Таким образом, чем большую протяжённость имеет прогреваемое изделие, тем меньший диаметр отверстий и большее их количество необходимо выбирать. В этом случае плотность электронного тока через отверстие будет снижена, и изделие будет прогреваться более равномерно.

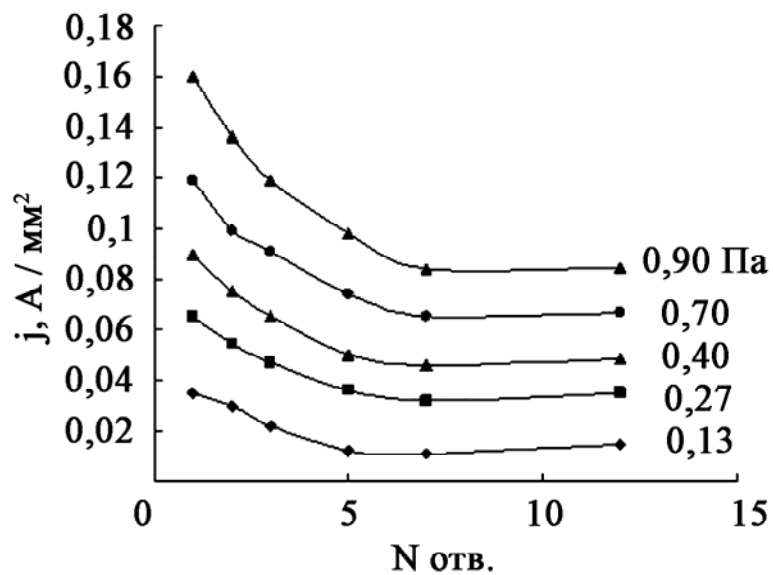
Основным показателем газового разряда является его вольт-амперная характеристика. Типичные вольт-амперные характеристики СВДР приведены на рис. 4.22.



а

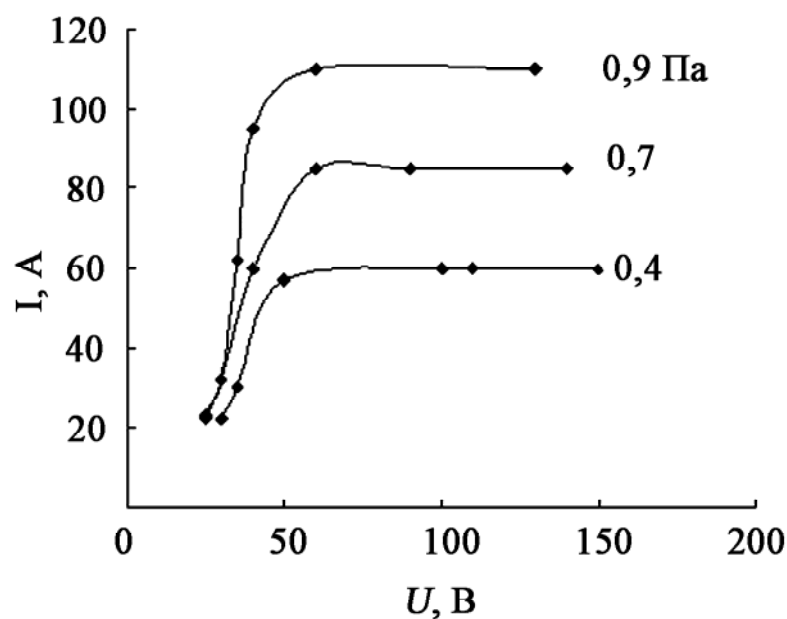


б

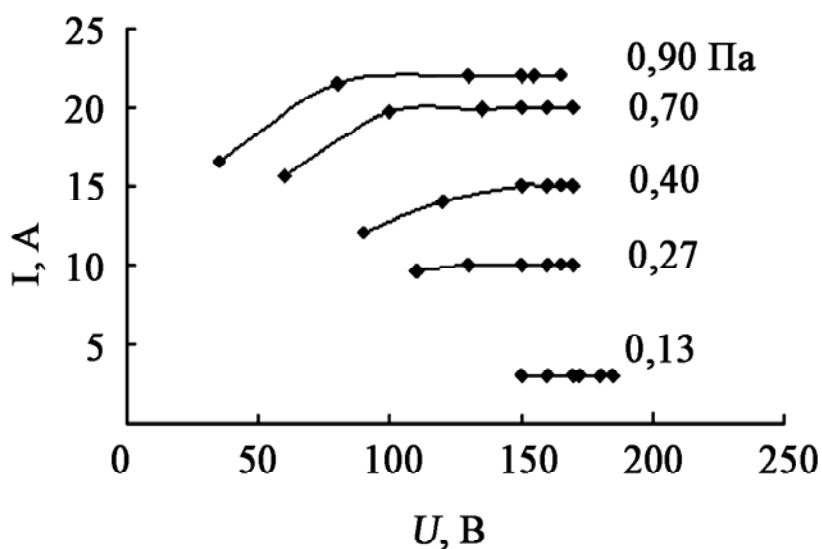


в

Рис. 4.21. Зависимость плотности тока через одно отверстие от количества отверстий при различных давлениях аргона и разных диаметрах отверстий: 7 мм (а); 11 мм (б); 14 мм (в)



а



б

Рис. 4.22. Вольт-амперные характеристики СВДР:

а – 16 отверстий диаметром 11 мм; б – 1 отверстия диаметром 14 мм

Особенностью зависимости тока разряда от напряжения является наличие тока насыщения. В диапазоне напряжений разряда 50...100 В происходит стабилизация тока разряда. Дальнейшее увеличение напряжения не приводит к заметному увеличению тока разряда. Вольт-амперная характеристика СВДР при напряжениях на разряде свыше 50...100 В слабо наклонена к оси напряжений. Этим вольт-амперная характеристика СВДР коренным образом отличается от подобных характеристик обычного вакуумно-дугового разряда и ДВДР.

4.2.4. Применение СВДР в вакуумно-плазменных технологиях

Установки для нанесения покрытий на внутреннюю поверхность длинномерных полых изделий

Примером использования СВДР для целей очистки поверхности изделий перед нанесением покрытия может служить установка для нанесения покрытий на внутреннюю поверхность полых изделий [13, 14]. При нанесении покрытий на внутренние поверхности длинномерных полых изделий (например, труб) возникает необходимость непрерывной очистки поверхности трубы перед нанесением покрытия в процессе перемещения испарительного устройства.

Устройство расположено в трубе 1 (рис. 4.23), на внутреннюю поверхность которой наносят покрытие, например из хрома. Труба одновременно служит вакуумной камерой. Вдоль оси трубы установлен цилиндрический катод 2, внутри которого расположена аксиальная магнитная система, обеспечивающая азимутальное перемещение катодного пятна по его поверхности.

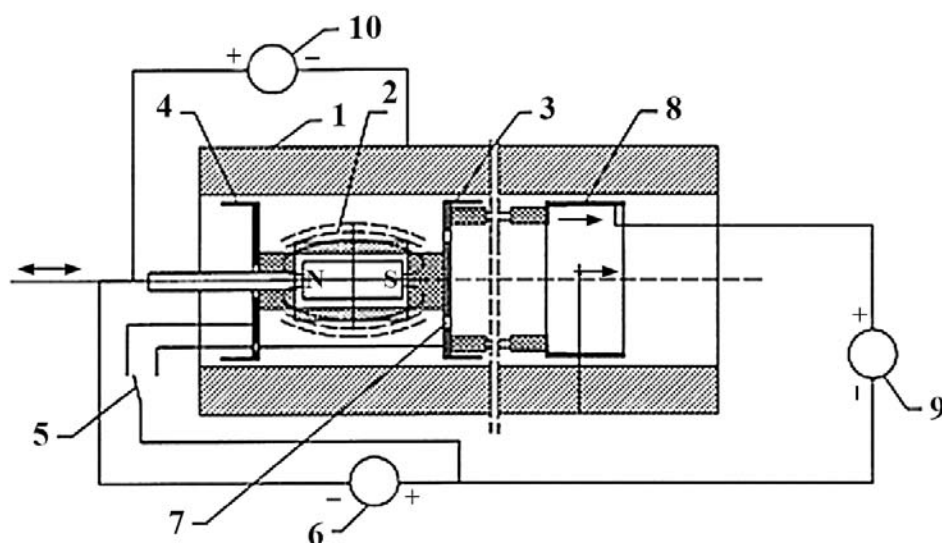


Рис. 4.23. Вакуумно-дуговое устройство для нанесения покрытий на внутренние поверхности полых изделий. 1 – изделие (труба); 2 – катод; 3, 4 – аноды; 5 – переключатель; 6 – источник питания вакуумно-дугового разряда; 7 – отверстие; 8 – анод СВДР; 9 – источник питания анода СВДР; 10 – источник потенциала на изделии (трубе)

Возвратно-поступательное движение катодного пятна в осевом направлении обеспечивается поочередным подключением анодов 3 и 4, выполненных в виде стаканов и расположенных у торцов катода, через электронный переключатель 5 к источнику питания 6. В аноде 3 имеются

отверстия 7. В направлении перемещения устройства при осаждении покрытия расположен дополнительный анод 8, соединенный с источником питания 9. Источник питания 10 служит для подачи на трубу отрицательного потенциала. Все части устройства, находящиеся внутри трубы, жёстко связаны между собой, закреплены на штоке и перемещаются с помощью специального устройства со скоростью, обеспечивающей заданную толщину покрытия.

При включении испарителя зажигается дуговой разряд между катодом и одним из анодов, при этом катодное пятно движется к нему по спиральной траектории.

По достижении конца катода источник питания дугового разряда переключают на противоположный анод, к которому также по спирали перемещается катодное пятно. Такая система управления движением катодного пятна, аналогичная системе, применяемой в планарных испарителях, обеспечивает равномерную эрозию катода.

Для осаждения покрытия вакуумную систему откачивают до давления около 10^{-3} Па, затем напускают аргон или смесь аргона с технологическим газом до давления 0,1...1 Па и включают дуговой разряд. Плазменные потоки материала катода осаждаются на внутренней поверхности трубы. Режим осаждения регулируется отрицательным потенциалом источника питания 10 и величиной тока разряда. Для осаждения покрытий, содержащих соединения (нитриды, карбиды, окислы и пр.), в вакуумную систему напускают смесь соответствующих газов с аргонном.

Одновременно с основным разрядом возникает сжатый разряд между газо-металлической плазмой и дополнительным анодом 8. Потенциал плазмы в этой зоне определяется потенциалом анода СВДР, который составляет $\sim 150...200$ В, т.е. заземлённая труба в зоне очистки находится под отрицательным потенциалом относительно плазмы. Ускоренные этим потенциалом ионы аргона (и рабочего газа) бомбардируют поверхность трубы и очищают ее от загрязнений. При осевом перемещении устройства к очищенному месту подводится катод и происходит осаждение покрытия с ионной бомбардировкой, определяемой потенциалом источника питания 10.

В таком устройстве потери испаряемого материала минимальны, что позволяет использовать для покрытий дорогостоящие материалы.

С помощью предложенного устройства можно осаждают покрытия на изделиях, длина которых определяется только запасом испаряемого материала и толщиной покрытия.

Экспериментальная установка для нанесения вакуумно-дуговых покрытий на внутреннюю поверхность труб (рис. 4.24) состоит из электрического нагревателя трубы, вакуумной системы, ионно-плазменного оборудования, электрооборудования и системы контроля и

управления. Обрабатываемая труба является элементом вакуумной системы и расположена вертикально внутри нагревателя.



Рис. 4.24. Экспериментальная установка для нанесения вакуумно-дуговых покрытий на внутреннюю поверхность труб

Электрический нагреватель представляет собой шахтную печь высотой 7000 мм. Мощность нагревателя – 120 кВт; предусмотрена возможность плавной регулировки мощности с помощью тиристорных регуляторов.

Вакуумная система содержит два механических насоса АВЗ-63, два турбомолекулярных насоса ВМН-150, азотные ловушки, вакуумные затворы и трубопроводы, систему напуска аргона.

Оборудование также включает в себя электродуговой испаритель металлов с радиальными потоками плазмы, систему очистки поверхности трубы газовыми ионами, шток длиной 7500 мм и механизм перемещения штока.

Электродуговой испаритель металлов расположен на штоке и имеет возможность перемещаться вместе со штоком во внутренней полости трубы с помощью механизма перемещения.

Система контроля и управления включает в себя пульт управления установкой, систему измерения вакуума, систему измерения температуры трубы и систему контроля процесса ионной очистки и осаждения покрытия.

На экспериментальной установке проведены работы по нанесению покрытия из хрома на внутреннюю поверхность стальной трубы диаметром 125 мм и длиной 6000 мм. Толщина покрытия составляла 50 мкм по всей длине внутренней поверхности.

Хромовое покрытие имеет однородную структуру, достаточно равномерную по толщине и в значительной мере наследует рельеф поверхности основного металла. Переходного слоя между покрытием и основным металлом не наблюдается.

Микротвердость хромового покрытия толщиной около 60 мкм на поверхности и на поперечных шлифах составляет 2,39...2,47 ГПа.

Таким образом, разработанная установка позволяет осаждать на внутренние поверхности полых изделий вакуумно-дуговые покрытия из металлов и их соединений с высокой адгезией и регулируемые свойствами путём оптимизации давления технологических газов, скорости осаждения, энергии и плотности бомбардирующих ионов.

Установки вакуумно-дугового нанесения покрытий на рулонные материалы

В настоящее время в строительстве применяется листовая нержавеющая сталь с покрытием из нитрида титана (имитация цвета золота).

В существующих установках для нанесения вакуумно-дуговых покрытий на рулонные материалы очень сложно регулировать цветовую гамму образуемого покрытия. Применение комбинированного вакуумно-дугового испарителя, в котором катод вакуумно-дугового разряда одновременно служит катодом СВДР, позволило относительно простыми средствами решить эту проблему. На рис. 4.25 показана схема установки с испарителем новой модификации для получения покрытия из нитрида титана на листовой нержавеющей стали толщиной 0,4...0,5 мм и шириной 400 мм [15].

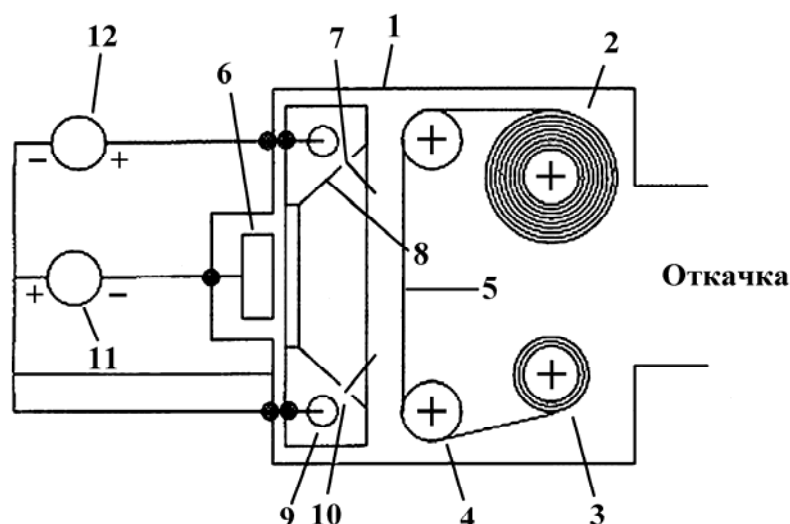


Рис. 4.25. Установка для нанесения покрытий на рулонные материалы: 1 - вакуумная камера; 2 - подающий барабан; 3 - приёмный барабан; 4 - обкатные ролики; 5 - рулонный материал (лента из нержавеющей стали); 6 - катод электродугового испарителя металлов планарного типа; 7 - полый анод электродугового испарителя; 8 - рабочая поверхность анода; 9 - анод СВДР; 10 - отверстия в рабочей поверхности анода; 11 - источник питания вакуумно-дугового разряда; 12 - источник питания СВДР

Установка содержит вакуумную камеру 1, в которую помещён лентопротяжный механизм, состоящий из подающего 2 и приёмного 3 барабанов и двух обкатных роликов 4. Для нанесения нитрид-титанового покрытия на ленту 5 из нержавеющей стали используется электродуговой испаритель титана планарного типа с регулируемой областью перемещения катодных пятен. Испаритель содержит катод 6 из титана шириной 120 мм и длиной 600 мм и два анода 7. Аноды выполнены из листового материала, полыми внутри и имеют в сечении вид трапеции. Наклонённая к поверхности катода поверхность 8 анода является рабочей. Во внутренней полости анода 9 имеется два цилиндрических электрода, выполняющих роль анодов СВДР. На рабочей поверхности 8 анодов 7 находятся отверстия 10, в зоне которых происходит ускорение ионного потока в направлении обрабатываемой ленты 5.

Электропитание установки осуществляется от источников 11 и 12 постоянного тока. Источник 11 обеспечивает электропитание испарителя титана, источник 12 служит для создания СВДР.

В вакуумную камеру производится напуск азота при парциальном давлении 0,1...0,4 Па. При включении источника питания 10 возбуждается дуговой разряд между катодом 6 и рабочей поверхностью 8 анода 7. При этом с поверхности катода происходит испарение титана,

который осаждается на движущемся рулонном материале, образуя на нём нитрид-титановое покрытие. Это покрытие в основном состоит из нитрида титана. Однако в нём также присутствует непрореагировавший с азотом титан. Для того чтобы уменьшить долю непрореагировавшего титана в покрытии, включают источник питания 12. При этом между катодом 6 и анодом 9 возбуждается СВДР. В зоне отверстий 10 возрастает падение напряжения, что вызывает ускорение частиц плазмы. При этом электроны плазмы ускоряются в направлении анода, а ионы - в противоположном направлении, т. е. в направлении металлической ленты. Дополнительная бомбардировка покрытия активизирует процесс образования нитрида титана на ленте. В зависимости от параметров СВДР (тока и напряжения) цвет покрытия можно изменять от светло-жёлтого до светло-коричневого.

Установка комплексной обработки изделий

Отечественные вакуумно-дуговые установки для нанесения покрытий были разработаны в 80-х годах прошлого столетия. К настоящему времени накоплен большой арсенал средств для расширения их технологических возможностей и создания нового оборудования.

Сейчас прогрев изделий перед нанесением покрытий, как правило, производится ускоренными ионами испаряемого металла. Поскольку температура изделий перед нанесением износостойких керамических покрытий должна быть на уровне 450...500 °С, доза облучения изделий ионами часто бывает значительно больше, чем требуется для очистки поверхности. Это приводит к ионному растравливанию обрабатываемой поверхности и снижению степени чистоты поверхности, особенно для массивных изделий. Если обработке подвергается крупногабаритный инструмент из быстрорежущих сталей (фрезы, протяжки, свёрла больших диаметров), происходит отпуск и округление его режущих кромок.

В установке не представляется возможным в едином технологическом цикле проводить комплексную поверхностную обработку инструмента (химико-термическую обработку и нанесение покрытия). Эти технологические процессы, в значительной мере повышающие износостойкость инструмента, приходится проводить в двух различных установках.

Относительно низкая эффективность очистки обрабатываемой поверхности изделия при её бомбардировке ионами титана (из-за низкого значения коэффициента распыления) вызывает необходимость прикладывать высокое напряжение - более киловольта, чтобы обеспечить как удаление осаждающегося слоя титана, так и распыление поверхности изделия.

На рис. 4.26 приводится упрощённый вариант схемы установки комплексной обработки изделий [16] с применением СВДР, в которой значительно расширены технологические возможности.

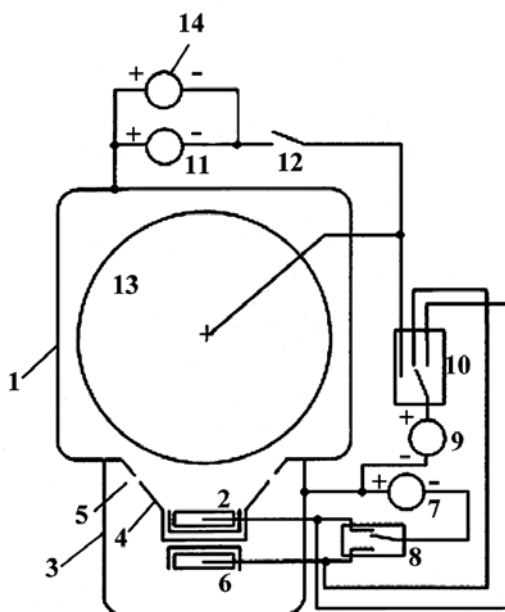


Рис. 4.26. Схема установки комплексной вакуумно-плазменной обработки: 1 - камера установки; 2 - электрод вакуумно-дугового испарителя (может служить катодом вакуумно-дугового разряда и анодом СВДР); 3 - эмиссионная камера; 4 – перегородка; 5 – отверстия; 6 - комбинированный электрод СВДР (может служить катодом эмиттера электронов и анодом СВДР при ионном ассистировании); 7 - источник питания вакуумно-дугового разряда; 8 - двухполюсный коммутатор; 9 - источник питания СВДР; 10 - трёхполюсный коммутатор; 11 - высоковольтный источник питания отрицательного напряжения; 12 – ключ; 13 - обрабатываемое изделие; 14 - источник питания опорного напряжения

Установка содержит вакуумную камеру 1. У одной из стенок камеры расположены электрод 2 (при проведении различных технологических операций может служить либо катодом вакуумно-дугового испарителя - в процессе нанесения покрытия, либо анодом СВДР) и эмиссионная камера 3, отделённая от рабочей камеры перегородкой 4 с отверстиями 5 небольшого диаметра. В эмиссионной камере 3 установлен электрод 6 (при проведении некоторых технологических операций является либо катодом, либо анодом СВДР). Источник питания 7 вакуумно-дугового разряда через двухполюсный коммутатор 8 своим отрицательным полюсом соединяется с электродами 2 и 6. Положительный полюс источника питания 7 соединён с корпусом вакуумной камеры 1. Источник питания 9 своим положительным полюсом через трёхполюсный коммутатор 10 соединён

с изделием 13, комбинированным электродом 6 СВДР, катодом 2 вакуумно-дугового испарителя. Источник питания 11 - высоковольтный (1000...1500 В), предназначен для подачи отрицательного напряжения на изделие 13. Он подключается с помощью ключа 12. Источник питания 14 – источник опорного напряжения на изделии.

С помощью такой установки могут быть реализованы следующие операции.

Очистка поверхности изделия ионами металла и нанесение покрытия аналогичны процессу в традиционных установках.

Очистка поверхности изделий ионами инертного газа применяется в качестве предварительной перед очисткой ионами металла и нанесением покрытия. При очистке ионами инертного газа нет необходимости в подаче высокого отрицательного потенциала на изделие.

Очистка поверхности диэлектрических изделий в обычных установках не производится, так как на них невозможно подать отрицательный потенциал.

При бомбардировке диэлектрического изделия ускоренным электронным потоком на его поверхности образуется отрицательный «плавающий» потенциал, величина которого определяется энергией электронов плазмы. Между газовой плазмой и поверхностью изделия возникает разность потенциалов, вследствие чего ионы газовой плазмы бомбардируют поверхность изделия.

Электронный прогрев изделий заменяет ионный прогрев, не повреждая поверхность изделия.

Химико-термическая обработка (азотирование) может производиться в трёх вариантах.

При первом варианте на обрабатываемое изделие подаётся положительный потенциал. Азотирование проводится таким же образом, как и прогрев изделия. Сначала прогревается изделие в среде аргона до температуры, при которой начинается процесс азотирования (~ 350...400 °C). Затем в камеру подается азот или смесь азота с аргоном при суммарном давлении 0,1...1 Па.

Второй вариант: химико-термическая обработка производится при бомбардировке поверхности изделия ионами азота при отрицательном потенциале на изделии.

При третьем варианте химико-термическая обработка производится при «плавающем» потенциале на изделии. Изделие получает энергию от положительного столба плазмы, заключённого в пространстве между отверстиями в перегородке и анодом. В этом варианте не происходит нарушения исходной степени чистоты поверхности обрабатываемых изделий. Он применяется в том случае, если масса изделий невелика (например, мелкие свёрла).

Нанесение покрытий, в том числе с одновременной обработкой ускоренными газовыми ионами (ионное ассистирование).

Вакуумные печи отжига

В существующих в настоящее время вакуумных печах используются, как правило, нагреватели омического нагрева. КПД таких печей небольшой, поскольку прогревается всё их пространство. Нагреватели изготовлены из дорогостоящих материалов с высокой температурой плавления, процесс нагрева сопровождается высокой инерционностью. Описываемая печь [17] с электронным нагревом СВДР свободна от указанных недостатков. Схема такой печи изображена на рис. 4.27.

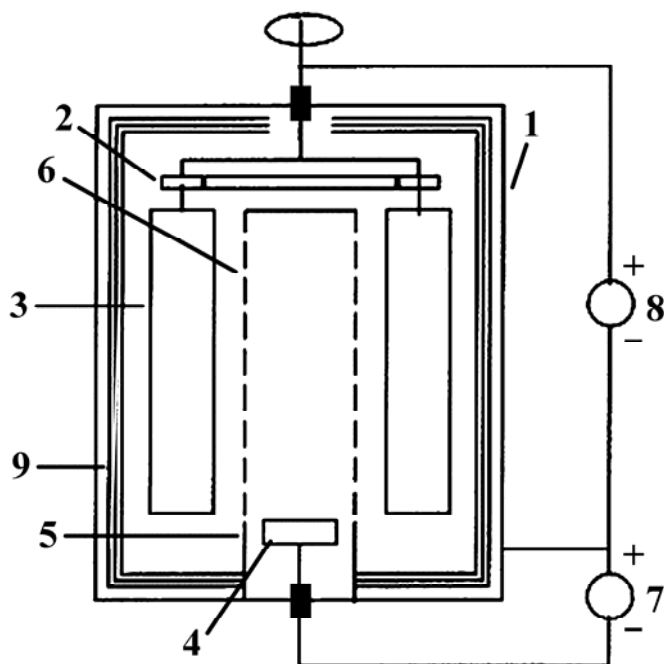


Рис. 4.27. Схема вакуумной печи отжига с электронным нагревом СВДР: 1 - вакуумная камера печи; 2 - поворотный механизм (держатель изделий); 3 - прогреваемые изделия; 4 - катод СВДР; 5 - эмиссионная камера; 6 - отверстия; 7 и 8 - источники питания эмиттера электронов и СВДР соответственно; 9 - экранно-вакуумная изоляция

Печь содержит откачиваемую вакуумную рабочую камеру 1 (средства откачки не показаны), в которой установлен держатель 2 длинномерных изделий 3. Катод 4 установлен у нижнего торца цилиндрической эмиссионной камеры 5 с отверстиями 6, выполненными вдоль образующей цилиндра напротив протяжённых изделий. Эмиссионная камера 5 охватывается изделиями 3. Источник питания эмиттера электронов 7 отрицательным полюсом соединён с катодом 4, а положительным - с вакуумной камерой 5. Источник питания СВДР 8 подключен положительным полюсом к держателю изделий 2, а

отрицательным – к вакуумной камере 1. Экранно-вакуумная изоляция 9 изолирует поверхность вакуумной камеры от теплового излучения.

Работу устройства рассмотрим на примере нагрева протяженных изделий.

Рабочая камера 1 откачивается высоковакуумными насосом (не показан) до низкого давления (например, $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па), а затем в неё производится напуск рабочего газа (при простом нагреве – инертного – до давления 0,1...1 Па.) При включении источника 7 постоянного тока между катодом 4 и эмиссионной камерой 5, являющейся анодом, возбуждается вакуумно-дуговой разряд. Поскольку рабочая поверхность катода расположена по нормали к продольной оси эмиссионной камеры, поток газометаллической плазмы направлен преимущественно вдоль оси вакуумной камеры к заглушенному торцу эмиссионной камеры. В этом случае падение напряжения вдоль оси эмиссионной камеры минимально, даже при значительных её продольных размерах. Поэтому при включении источника питания 8 практически все его напряжение приложено к зоне отверстий и мало чем отличается для отверстий, находящихся в нижних и верхних частях эмиссионной камеры. Ток насыщения СДВР определяется диаметром отверстий, их количеством, давлением и видом рабочего газа. Такое большое количество параметров, от которых зависит величина тока разряда, позволяет легко регулировать мощность и температуру прогрева изделий.

При токе разряда 100...150 А и напряжении источника питания 150...300 В мощность прогрева может достигать нескольких десятков киловатт, что позволяет нагревать относительно большие массы изделий за короткое время, поскольку практически вся энергия электронного потока приложена к изделиям.

В печи возможно проведение процесса химико-термической обработки (например, азотирования); в качестве рабочего газа используется азот или его смесь с аргоном. Изделия прогреваются ускоренными электронами, одновременно их поверхность подвергается воздействию химически активной газовой плазмы. При этом не происходит травления поверхности изделий, как это имеет место при ионном азотировании.

Достоинствами устройства являются:

- высокое значение КПД (значительная доля энергии источника питания преобразуется в энергию электронного потока и выделяется на обрабатываемых изделиях);
- быстрый процесс нагрева;
- простота регулирования температуры в процессе нагрева путем изменения электрических параметров источников питания или рабочего давления;

- сохранение исходной степени чистоты поверхности обрабатываемого изделия при нагреве и проведении химико-термической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. L.P. Sablev, A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, A.S. Metel. Method and device for treatment of products in gas-discharge plasma. Pat.USA 5.503.725, МПК C23c 14/34; C23c 14/32, заявл. 23.04.1992, опубл. 02.04.1996.

2. Патент України № 8620, C23C 14/48. Засіб хіміко-термічної обробки виробів / А.О. Андреев, И.В. Бубнов, А.С. Верещака, В.Г. Падалка, Л.П. Саблев, Р.И. Ступак // Бюл. 1996, № 3.

3. Л.П. Саблев, Н.С. Ломино, Р.И. Ступак, А.А. Андреев, А.М. Чикрыжов. Двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд: характеристики и методы создания // Сб. докл. 6-й Межд. конф. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов». Харьков, 2005, ч. 2, с. 159 – 169.

4. Pat. USA № 5,294,322. Electric arc coating device having an additional ionisation anode / J. Vetter, N. Matentzoglou, M. Schmidt-Mauer. 1994.

5. И.И. Демиденко, Н.С. Ломино, В.Д. Овчаренко, В.Г. Падалка, Г.Н. Полякова. Исследование состояния газа в плазме вакуумной дуги //Химия высоких энергий. 1986, т. 20, № 5, с.462–467.

6. Н.С. Ломино, В.Д. Овчаренко, Г.Н. Полякова, А.А. Андреев, В.М. Шулаев. Межэлектродная плазма вакуумной дуги в атмосфере азота // Сб. докл. 3-й Межд. конф. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов». Харьков, 2002, с. 202-222.

7. М. Мак-Даниель. Процессы столкновений в ионизованных газах. М.: «Мир», 1967, с. 215.

8. Andre Anders, Michail Kuhn. Characterization of low-energy constricted-plazma source // Rev. Sci. Inst.. 1998, v. 69, N 3.

9. Л.П. Саблев, А.А. Андреев, Р.И. Ступак, В.М. Шулаев. Нагрев материалов потоками электронов из плазмы вакуумно-дугового разряда с холодным катодом //Сб. докл. 3-й Межд. конф. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов». Харьков, 2002, ч.1, с. 38–44.

10. Л.П. Саблев, А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов, В.М. Шулаев, Р.И. Ступак, А.М. Чикрыжов. Некоторые характеристики сжатого дугового газового разряда с плазменным катодом // Харьковская нанотехнологическая ассамблея. Харьков, 2006, с. 158 – 162.

11. В.М. Шулаев, Л.П. Саблев., А.А. Андреев, В.А. Столбовой. Сжатый вакуумно-дуговой разряд для синтеза полимероподобных плёнок а-С:Н // Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. Харьков, 2007, т. 2, с. 220–226.

12. Патент России № 2 313 932 С2, МПК 14/32. Устройство вакуумно-плазменной обработки изделий / Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, А.А. Андреев // Бюл. 2007, № 35.

13. Патент України № 76344 U. Пристрій для нанесення покриттів на внутрішню поверхню довгомірних виробів (варіанти) / А.О. Андреев, В.Г.Василіна, В.І. Зайцев, Г.М. Картмазов, В.М. Надтока, І.М. Неклюдов, Л.П. Саблев, Р.І. Ступак // Открытия, изобретения, Бюл. 2006, № 7.

14. В.Н. Надтока, В.Г. Васирина, В.И. Зайцев. Экспериментальная установка для нанесения ионно-плазменных покрытий на внутреннюю поверхность труб // Вакуумная техника и технология. 2006, т. 16, № 1, с. 83 – 86.

15. Патент України № 27185 U, МПК С23С. Вакуумно-дуговой випарник для нанесення покриттів. Л.П. Саблев, А.О. Андреев, В.М. Шулаев // Открытия, изобретения, Бюл. 2007, № 17.

16. Патент Украины № 79773 U, МПК С23С. Установка для комплексной обработки поверхности изделий в вакууме / Л.П. Саблев, А.А. Андреев, С.Н. Григорьев, Р.И. Ступак, В.М. Шулаев // Открытия, изобретения, Бюл. 2007, № 11.

17. Н.В. Плешивцев. Катодное распыление. М.: Атомиздат, 1968, с. 83.

18. Патент Украины на полезную модель, № 25285, МПК С23С. Установка для вакуумно-плазменной обработки изделий / Л.П. Саблев, А.А. Андреев, С.Н. Григорьев, В.М. Шулаев, Р.И. Ступак // Открытия, изобретения, Бюл. 2007, № 12.

Глава 5

ВАКУУМНО-ДУГОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

5.1. Введение

Широкий диапазон свойств вакуумно-дуговых покрытий позволяет применять их в промышленности, в машиностроении. Наибольшее распространение получили износостойкие покрытия, увеличивающие срок службы инструментов и деталей машин.

Режущие инструменты работают в очень жёстких условиях. Высокие контактные напряжения и температуры в зоне резания (500...1100 °C) интенсифицируют процессы износа, в том числе абразивного, адгезионного, окислительного и диффузионного. При этом инструменты подвергаются интенсивным вибрациям, ударам и знакопеременным нагрузкам. Поэтому рабочие поверхности инструментов должны обладать высокой твёрдостью, химической пассивностью по отношению к обрабатываемым материалам, теплостойкостью, усталостной прочностью, коррозионной стойкостью, а также стойкостью к окислению при высоких температурах. Многообразие инструментальных материалов вызвано тем, что каждый материал должен иметь свойства, оптимальные для конкретного круга задач. Эти свойства определяют как режимы резания, так и геометрию инструментов.

В не менее сложных условиях находятся некоторые детали машин. От лопаток паровых турбин и авиационных двигателей, лопастей винтов самолетов и вертолётов, деталей шахтного оборудования и т.п. требуется высокая усталостная прочность, стойкость против эрозии и коррозии. Поршневые кольца двигателей внутреннего сгорания работают в условиях интенсивного трения, высоких температур, знакопеременных нагрузок и вибраций.

Вакуумно-дуговые керамические покрытия на основе нитридов и карбидов тугоплавких металлов, нанесенные на рабочие поверхности инструментов или деталей машин, способны удовлетворить большинству указанных требований. Возможность испарения различных металлов и сплавов с сохранением химического состава последних, получение их соединений с газами, гибкое регулирование фазового состава и структуры конденсатов, высокая адгезия к основе позволяют наносить покрытия, которые обеспечивают существенное повышение работоспособности изделий применительно к конкретным условиям их использования [1]. Большинство вакуумно-дуговых износостойких покрытий обладает высокой твёрдостью, теплостойкостью, низкими коэффициентами трения, коррозионной стойкостью. Это даёт возможность создавать более универсальные инструменты и детали, оптимизировать их геометрию, существенно увеличивать работоспособность и снижать расход на единицу продукции.

Для инструментов из твёрдых сплавов (пластинок) наиболее широко применяются износостойкие покрытия, наносимые методами химического осаждения из газовой фазы, которые получили в мировой практике наименование CVD (chemical vapor deposition). Эти методы позволяют получать покрытия на основе соединений металлов IV–VI групп Периодической системы элементов и таким образом повышать стойкость твердосплавных пластин в несколько раз. Обычно они реализуются при температурах около 1000...1100 °С и поэтому применяются в основном для нанесения покрытий на изделия из твёрдых сплавов. Разработаны методы PA CVD, позволяющие наносить износостойкие покрытия при температурах 500...600 °С на изделия из сталей, однако токсичность применяемых материалов ограничивает область использования этих методов.

Более универсальны и экологичны методы физического осаждения покрытий в вакууме, получившие название PVD (physical vapor deposition), в процессе которых испаренные или распылённые частицы материала осаждаются на подложку с участием дополнительных факторов, таких, как ионная бомбардировка, присутствие реакционных газов, электрические и магнитные поля и др. В машиностроении наиболее широко применяются магнетронный и вакуумно-дуговой методы нанесения PVD-покрытий.

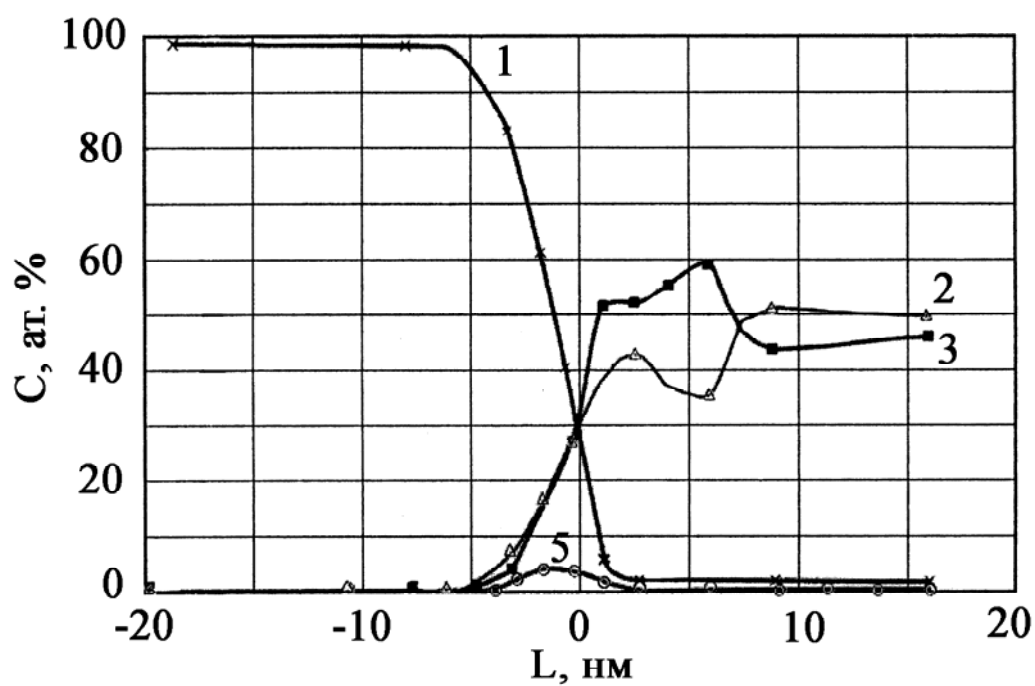
Магнетронный метод представляет собой разновидность метода катодного распыления, при котором у поверхности распыляемого катода (мишени) с помощью скрещенных магнитного и электрического полей формируется слой плазмы, плотность которой на порядки больше, чем в обычных (безмагнитных) системах катодного распыления. Следовательно, значительно возрастают плотность ионного тока на катоде и скорость его распыления, появляется возможность снизить давление рабочего газа и улучшить характеристики осаждаемых слоёв. Распылённые частицы покидают мишень в виде нейтральных атомов с начальной энергией в пределах 20 эВ, а затем в плазме тлеющего разряда частично ионизируются.

Обычно при осаждении покрытий на подложку подают отрицательный потенциал, в результате чего осаждаемое покрытие подвергается бомбардировке ионами инертного газа и распылённого вещества. При этом ионная бомбардировка осаждаемого покрытия приводит к созданию в нём сжимающих напряжений, следствием чего является столбчатая структура зёрен. Степень ионизации распылённых атомов мишени относительно невелика, поскольку они оставляют мишень в нейтральном состоянии, и их ионизация происходит в межэлектродном пространстве. Поэтому плотность ионного тока на подложке такова, что температура поверхности покрытия существенно не отличается от температуры подложки. Несмотря на относительно низкую степень ионизации, ионная бомбардировка оказывает существенное влияние на структуру и свойства конденсатов, способствуя измельчению зёрен, снижению пористости, увеличению сжимающих напряжений и, соответственно, твёрдости покрытий.

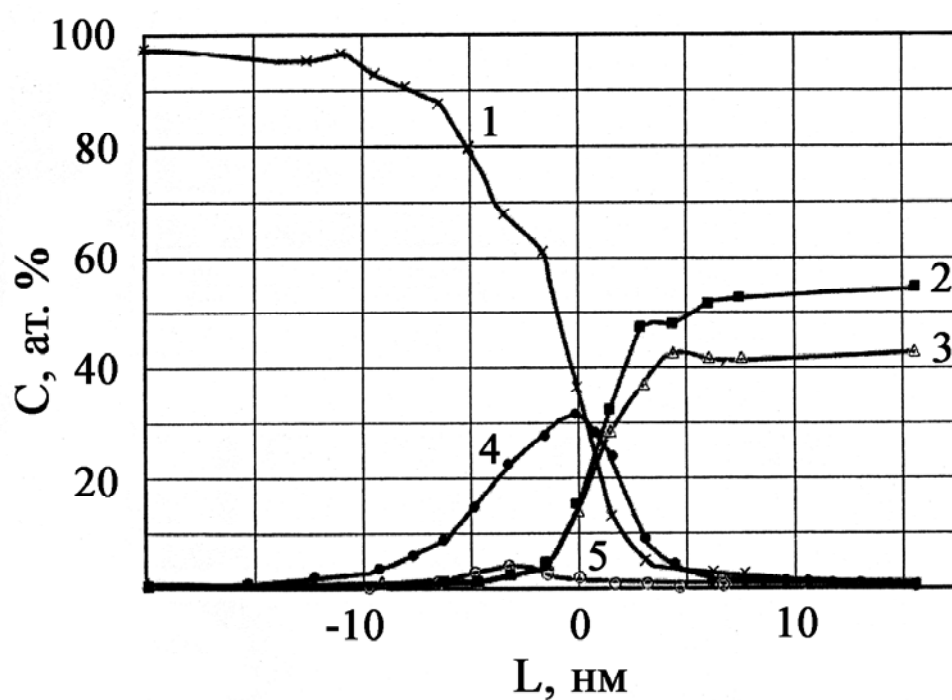
Для получения покрытий, содержащих соединения с распыляемыми веществами, к инертному газу добавляют соответствующие реакционные газы (азот, кислород, метан и др.). Магнетронный метод позволяет наносить широкий спектр покрытий из разнообразных металлов и их соединений с высокой равномерностью свойств, в том числе высокотвёрдые износостойкие покрытия. Важным достоинством метода является отсутствие капель в потоке осаждающихся частиц. Процесс осаждения покрытий из соединений происходит в узком диапазоне давлений смеси технологических газов с аргоном, что затрудняет контроль за процессом. Адгезия этих покрытий не является оптимальной в связи с тем, что очистка подложки перед нанесением производится бомбардировкой ионами аргона, а не металла, способствующего усилению связи между подложкой и покрытием. Например, после очистки стальной подложки бомбардировкой ионами аргона в тлеющем разряде при давлении 0,6 Па, характерном для магнетронного метода, и потенциале подложки 1200 В критическая нагрузка осаждённого затем покрытия TiAlN, характеризующая адгезию, составила (27 ± 3) Н, в то время как после бомбардировки ионами хрома в дуговом разряде при том же потенциале подложки этот параметр увеличился до (63 ± 2) Н [2].

На рис. 5.1 показаны составы переходных зон между стальной подложкой и покрытием TiAlN при очистке подложки ионами аргона и хрома. Заметно, что при очистке ионами хрома ширина переходной зоны больше; присутствие активного хрома способствует увеличению адгезии между менее активным железом и достаточно пассивным TiAlN, вследствие чего прочность сцепления между ними увеличивается более чем в два раза по сравнению с адгезией при очистке ионами аргона, заметное присутствие которого в переходной зоне не способствует увеличению адгезии (см. рис. 5.1, а).

Вакуумно-дуговой метод характеризуется наличием потоков высокоионизированной плазмы испаряемого материала [1]. При подаче на подложку высокого отрицательного потенциала происходит очистка и активация (путём распыления) её поверхности ионами испаряемого материала, а также диффузия атомов покрытия в подложку. При последующем нанесении покрытия наблюдается взаимная диффузия атомов материала подложки в покрытие, и наоборот, а на границе образуется диффузионный слой толщиной 1,5...2,5 мкм. Это обеспечивает адгезию покрытий к подложке значительно более высокую, чем при других PVD-методах нанесения.



а



б

Рис. 5.1. Химический состав переходной зоны между стальной подложкой и покрытием TiAlN при очистке подложки бомбардировкой ионами аргона магнетронным способом (а) и ионами хрома вакуумно-дуговым способом (б):
1 – Fe; 2 – Ti; 3 – Al; 4 – Cr; 5 – Ar [2]

При напуске в вакуумную камеру реакционных газов образуются соответствующие соединения с металлами, обладающие высокими физико-механическими характеристиками.

Вакуумно-дуговой метод отличается от других PVD-методов высокой степенью ионизации испаряющихся частиц, а также их начальной энергией, которая в несколько раз выше, чем, например, при магнетронном методе. Поскольку ускоренные ионы тормозятся в поверхностном слое покрытия толщиной в несколько нанометров, температура этого слоя может существенно отличаться от общей температуры подложки. Рост кристаллитов в покрытии сопровождается выделением второй фазы, состоящей из соединений примесных элементов. При достижении определённого количества и концентрации второй фазы она скачкообразно выделяется на поверхности покрытия, частично или полностью прерывая рост зёрен первой (основной) фазы. Периоды и толщина межслойных границ определяются количеством и составом примесных элементов, а также энергией ионов и плотностью тока на подложке. Например, покрытия TiN, осаждённые путём вакуумно-дугового испарения титанового сплава BT1-0, содержащего относительно небольшое количество примесей, имеют многослойную структуру (с периодом 10...30 нм) [3, 4]. Такого рода многослойные структуры наблюдаются и при осаждении металлических покрытий, например при осаждении покрытий из нержавеющей стали. При испытаниях на трение износ твёрдых вакуумно-дуговых покрытий происходит послойно, эрозионный износ также проявляет их многослойную структуру [3].

Важной особенностью вакуумно-дугового метода является наличие в плазменных потоках капель испаряемого материала размерами 0,1...40 мкм, причём их количество увеличивается с уменьшением размеров. Они влияют на равномерность структуры покрытий, вводя в неё дополнительные искажения, границы, поры. Капли уменьшают износостойкость покрытий, в особенности сопротивление эрозии и коррозии.

Для того чтобы совместить достоинства обоих методов, был создан метод нанесения покрытий ABSTM, при котором очистку подложек производят вакуумно-дуговым методом, а осаждение покрытий – магнетронным. Примером осуществления этого метода может служить установка НТС 1000-4 [5], содержащая четыре магнетронных распылительных устройства, одно из которых может работать как в режиме дугового испарения, так и распыления. Это позволяет производить очистку поверхности изделий и нанесение покрытий разными методами в едином технологическом процессе.

5.2. Покрытия на основе титана

5.2.1. Покрытия TiN

Одним из наиболее широко применяемых материалов покрытий является нитрид титана - благодаря его высоким физико-механическим, теплофизическим, антикоррозионным и другим характеристикам, а также относительной дешевизне и безопасности в производстве [6].

Нитрид титана обладает широкой областью гомогенности и может содержать от 37,5 до 52 ат. % азота (рис. 5.2) [7].

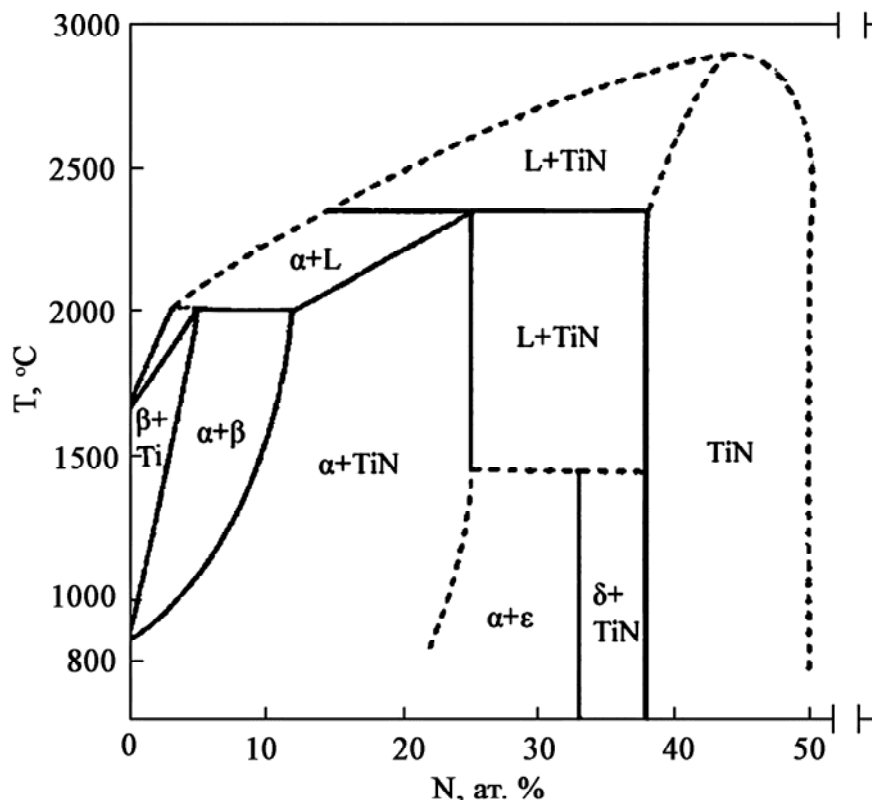


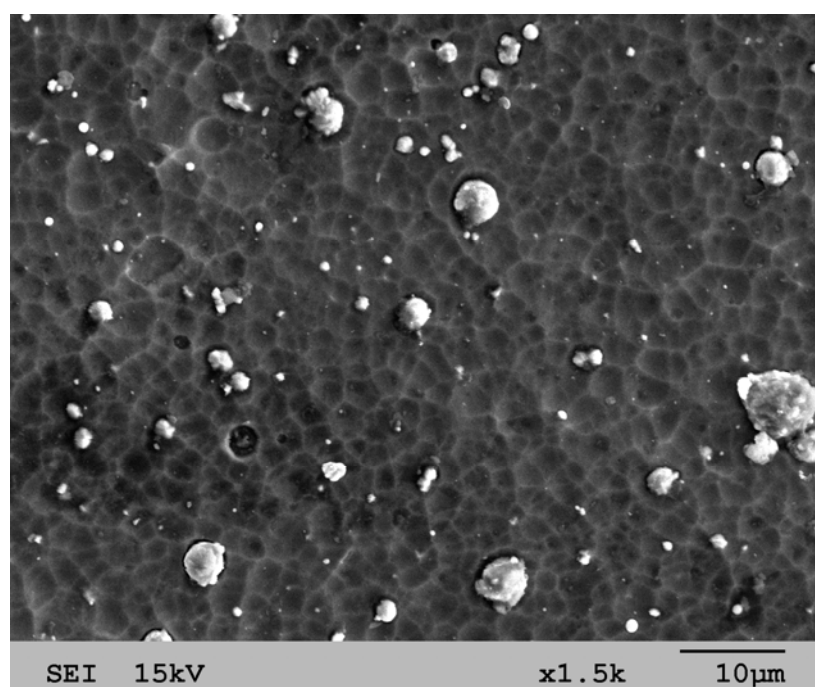
Рис. 5.2. Равновесная фазовая диаграмма системы Ti-N [7]

Фаза Ti_2N существует в относительно узком диапазоне (примерно 31,5...33,7 ат. % N при 1000 °C). Кроме того, существуют твёрдый раствор α -Ti, который может содержать от 2,4 до 26 ат. % N, и β -Ti, содержащий около 1 ат. % N при 1000 °C [8].

Нитриды титана обладают золотистым цветом, оттенки которого меняются в зависимости от содержания в них азота. Покрытия, полученные при малых давлениях азота, имеют светло-жёлтый цвет. При повышении давления их цвет становится тёмно-жёлтым с красноватым отливом.

Плотность покрытий из стехиометричного нитрида титана составляет 5,2...5,5 г/см³, при отклонении от стехиометрии из-за несовершенств решётки их плотность может снижаться до 4,5 г/см³ [9]. Теоретическая плотность TiN составляет 5,2 г/см³ [10]. Коэффициент термического расширения TiN составляет $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [7].

Особенностью вакуумно-дуговых TiN-покрытий (так же, как Mo₂N, CrN и др.) является ячеистый микрорельеф на поверхности (рис. 5.3). Размеры ячеек составляют 0,5...3 мкм и не связаны ни с величиной зерен покрытия, ни с шероховатостью поверхности подложки. Наиболее вероятной причиной их образования является неравномерное распыление отдельных участков поверхности покрытия под воздействием ионной бомбардировки в процессе его осаждения. На поверхности покрытия имеются макрочастицы (капли) титана, образующиеся в процессе эрозии катода. Их количество и размеры зависят, главным образом, от температуры поверхности катода и давления азота в процессе осаждения. С увеличением давления размеры и количество макрочастиц существенно уменьшаются.



*Рис. 5.3. Морфология поверхности вакуумно-дугового TiN-покрытия.
 $U_n = -230 \text{ В}$, $p_N = 0,66 \text{ Па}$, $H = 25 \text{ ГПа}$*

Фаза TiN обладает кристаллической решёткой типа B1 (NaCl) с параметром в стехиометрическом равновесном состоянии 0,424 нм; при отклонениях от стехиометрии параметр решётки уменьшается (рис. 5.4) [9]. Покрытия, полученные распылением или вакуумно-дуговым способом, обладают достаточно сильной текстурой кристаллитов с осью [111], перпендикулярной плоскости роста. Параметр кристаллической решётки этих покрытий увеличен по сравнению с параметром решетки массивного TiN (рис. 5.4 и 5.5). Это вызвано несколькими причинами, в том числе искажениями, обусловленными разницей между коэффициентами термического расширения покрытия и подложки, загрязнением в виде атомов кислорода и углерода, замещающими атомы азота, внутренними

напряжениями, возникающими из-за большого количества границ зёрен и плотности дефектов, в частности дислокаций.

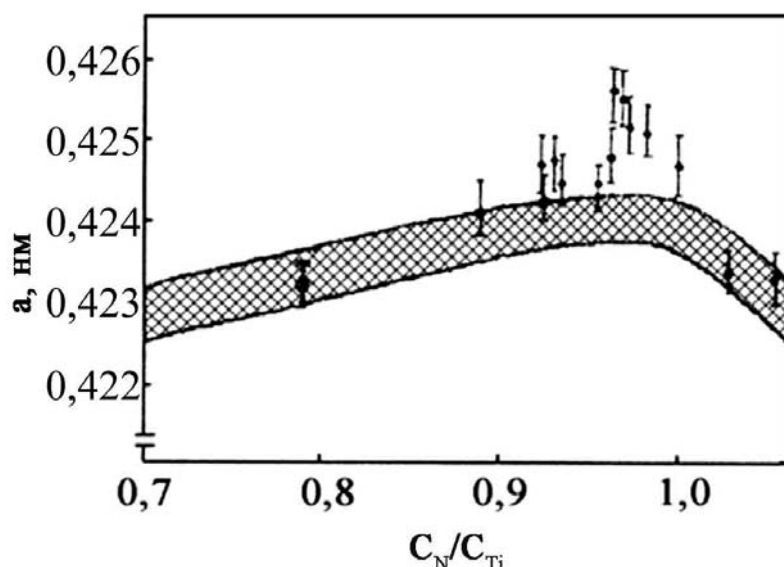


Рис. 5.4. Изменение параметра решётки монофазного TiN в зависимости от содержания азота в покрытии, полученном реактивным ВЧ-распылением. Заштрихованная полоса – диапазон изменений для массивного материала [9]

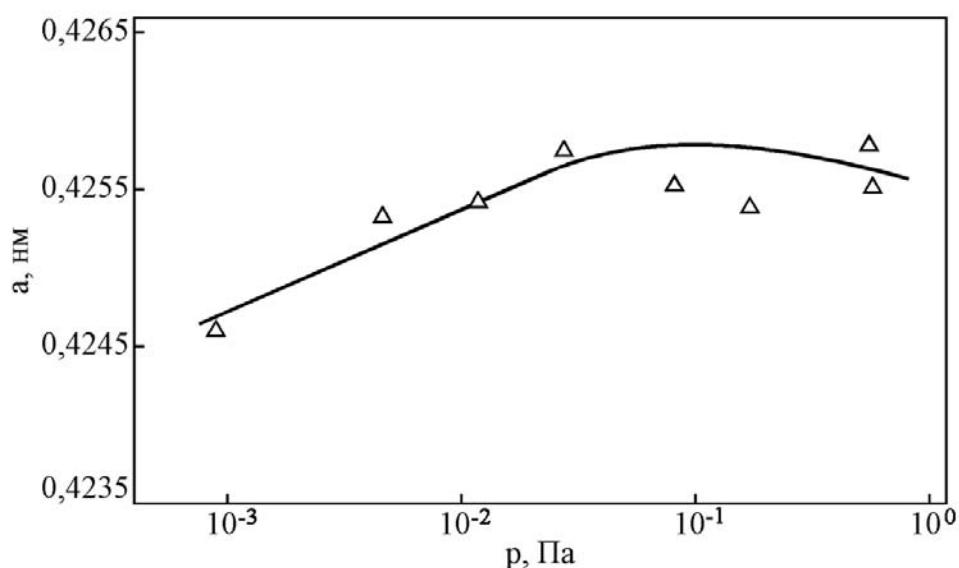


Рис. 5.5. Зависимость параметра решётки вакуумно-дугового покрытия TiN от давления азота в процессе осаждения [11]

Кроме того, увеличению параметра решётки способствуют дополнительно внедрённые атомы азота, появление которых связано с неравновесными условиями роста покрытия, такими, как ионная бомбардировка, высокая скорость осаждения или относительно низкая температура. Из-за этого в покрытиях отношение N/Ti может достигать 1,67, в то время как для массивного материала оно не превышает 1,16 [9].

При повышении давления азота в процессе осаждения микротвёрдость покрытий возрастает до 35...53 ГПа, после чего снижается до уровня 20...24 ГПа, а затем снова достигает небольшого пика (рис. 5.6) [12]. Второй пик микротвёрдости объясняется увеличением концентрации ионов титана и азота в диапазоне давлений 0,1...1 Па.

Содержание азота в покрытии возрастает с повышением давления в камере до ~1 Па, затем оно уменьшается, несмотря на повышение давления. Это уменьшение можно объяснить снижением степени активации частиц азота (в частности, молекул N_2^+) в объёме при $p > 1$ Па и соответственно замедлением процессов синтеза TiN.

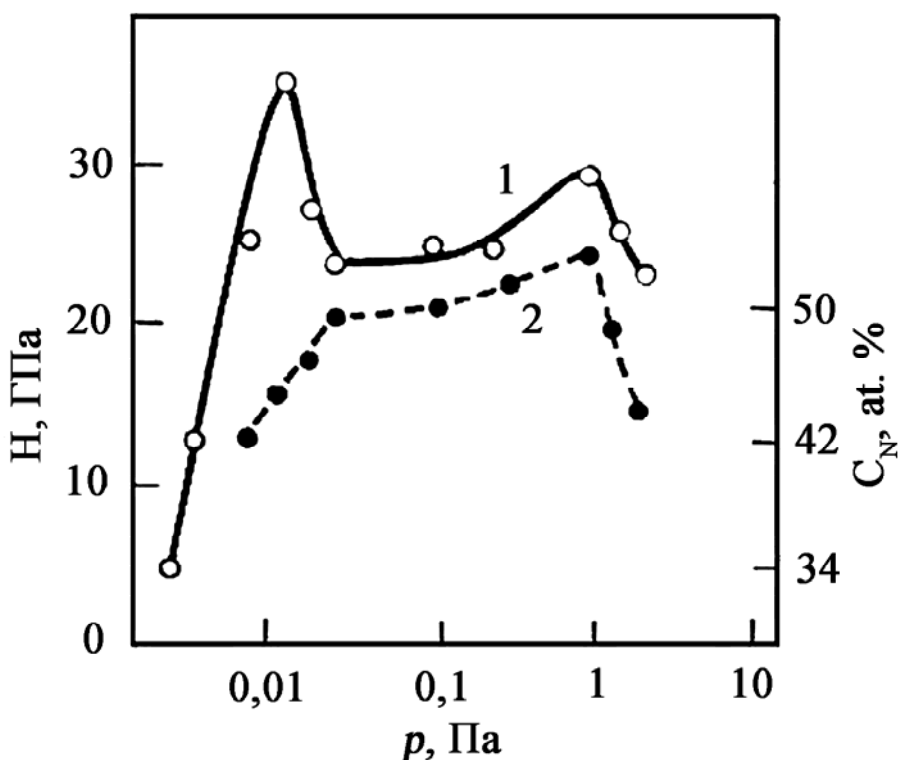


Рис. 5.6. Зависимости содержания азота в покрытиях (1) и их микротвёрдости (2) от давления газа в камере [12]

При изменении давления меняется и фазовый состав покрытий. При отсутствии азота в камере покрытие представляет собой α -Ti с кубической решёткой. По мере повышения давления появляется фаза Ti_2N с гексагональной решёткой, а затем - TiN с ГЦК-решёткой (рис. 5.7) [13].

Область гомогенности фазы Ti_2N крайне мала, эта фаза образуется в узком диапазоне давлений азота (в области 0,01 Па), в котором покрытия обычно состоят одновременно из смеси фаз Ti_2N с α -Ti или с TiN; при этом они имеют максимальную микротвёрдость и большие внутренние напряжения. Такие покрытия при толщине более 1 мкм практически неработоспособны из-за их высокой хрупкости, вызванной, вероятно, присутствием двух фаз, а также из-за относительно большого количества

полидисперсной капельной фазы. Необходимо отметить, что физико-механические свойства этих покрытий нестабильны и при хранении в течение года при комнатной температуре их микротвёрдость снижается на 25...30 %.

С повышением давления азота до ~0,5 Па микротвёрдость покрытий снижается, они становятся монофазными (TiN), устойчивыми к износу при резании и эрозии, уменьшаются количество и размеры капельной фазы [3, 12].

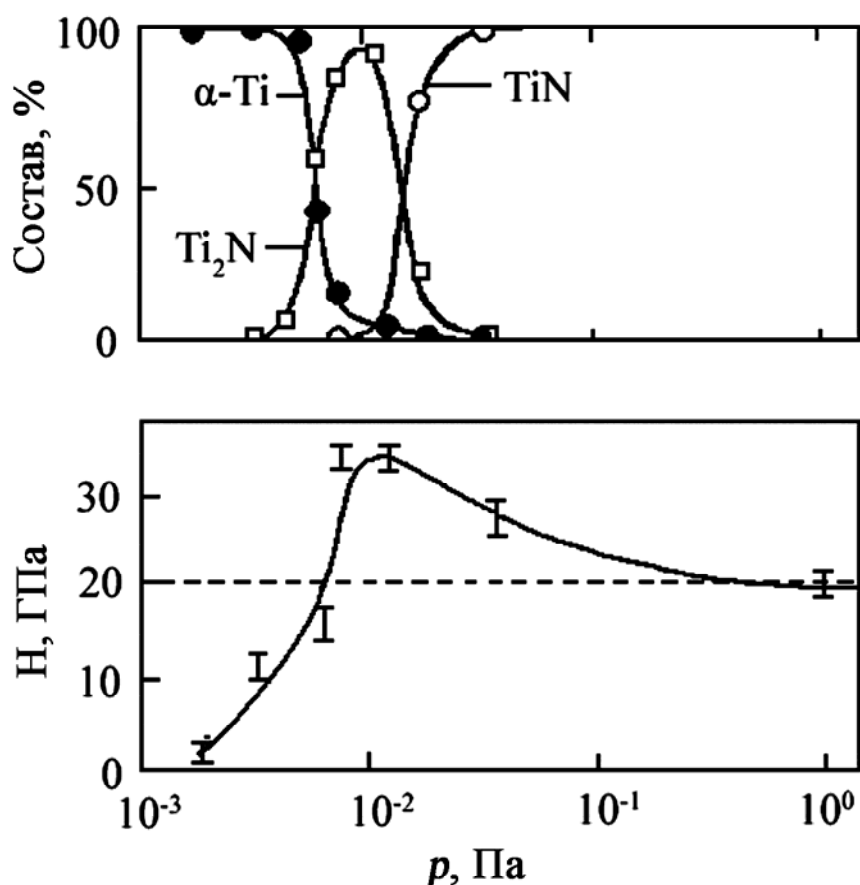


Рис. 5.7. Влияние давления азота на фазовый состав и микротвёрдость покрытий [13]

Наиболее устойчивы к пылевой эрозии нестехиометричные монофазные покрытия TiN с микротвёрдостью около 25 ГПа. При этом содержание азота в них составляет около 40 ат. % (рис. 5.8) [14].

Вакуумно-дуговые покрытия обладают столбчатой структурой с нитевидными зёрнами диаметром в пределах 25...70 нм, вытянутыми в сторону роста. Средний диаметр столбцов составляет около 200 нм [15, 16]. Покрытие содержит макрочастицы как в объёме, так и на поверхности (рис. 5.9).

Физико-механические характеристики и стойкость инструментов с такими покрытиями стабильны в течение нескольких лет.

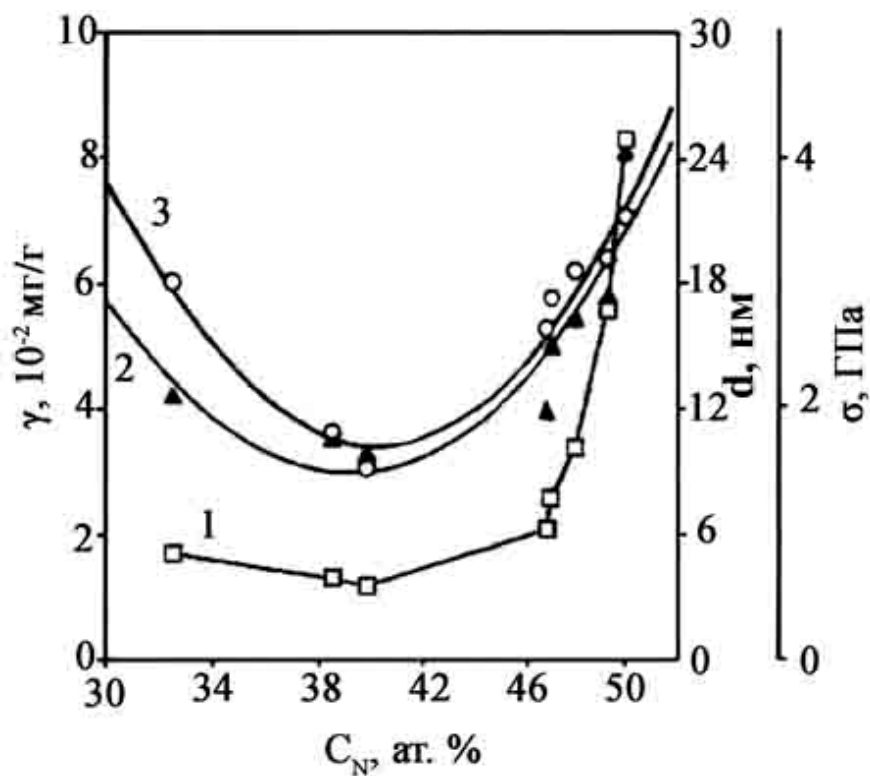


Рис. 5.8. Изменение эрозии (1), остаточных сжимающих напряжений (2) и размеров кристаллитов (3) в зависимости от содержания азота в покрытии TiN_x [14]: размер кристаллитов – d ; напряжение – σ ; эрозия – γ

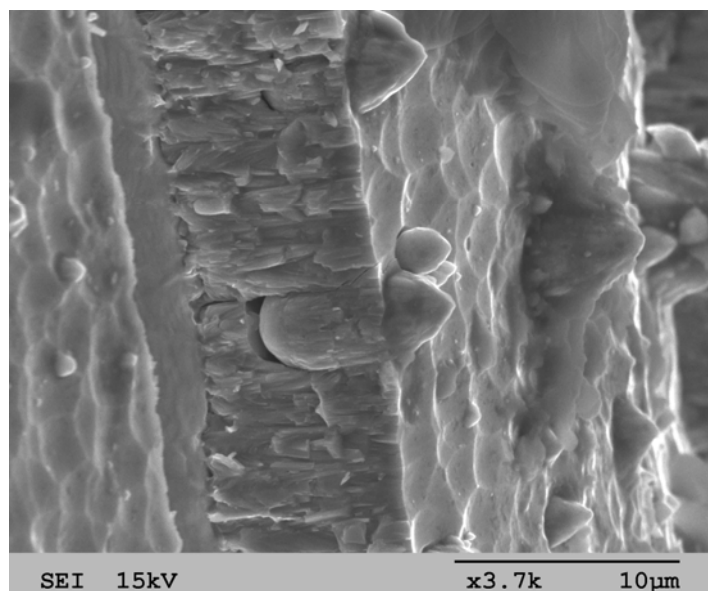


Рис. 5.9. Микрофрактограмма TiN -покрытия, подвергнутого хрупкому разрушению. $U_n = -230$ В, $p_N = 0,66$ Па, $H = 25$ ГПа

Остаточные сжимающие напряжения в покрытиях обусловлены особенностями осаждения (главным образом, потенциалом подложки) и могут меняться, например, от -0,85 ГПа при -5 В, достигая максимума -5,2 ГПа при отрицательных потенциалах на подложке 60...100 В (рис. 5.10) [17]. С дальнейшим увеличением отрицательного потенциала до 480 В они уменьшаются до нуля, и, меняя знак, увеличиваются до +0,3 ГПа при отрицательных потенциалах более 500 В. При обычно применяемых отрицательных потенциалах на подложке (около 200 В) остаточные напряжения составляют около 1,7...4 ГПа. Следовательно, при осаждении покрытий TiN вакуумно-дуговым способом нужно избегать потенциала подложки в диапазоне 50...100 В.

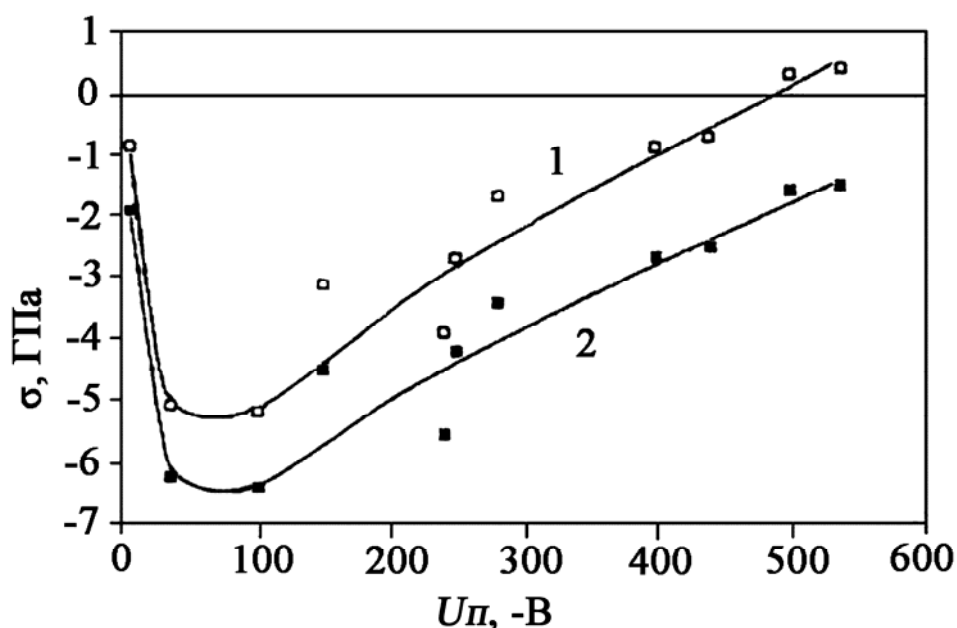


Рис. 5.10. Остаточные $\sigma_{ост}$ (1) и внутренние $\sigma_{вн}$ (2) напряжения в вакуумно-дуговых покрытиях TiN в зависимости от потенциала подложки (значения $\sigma_{вн}$ получены путём вычитания термических напряжений из остаточных) [17]

Для уменьшения разупрочняющего воздействия покрытия на подложку (т.е. для снижения сжимающих напряжений в покрытии) и увеличения усталостной прочности изделий с покрытиями применяются многослойные структуры TiN-Ti [18]. Обычно толщина мягких титановых промежуточных слоёв 0,2 мкм (при толщине нитридных в 2-3 раза больше) достаточна для снижения остаточных напряжений в покрытии почти вдвое. Такие многослойные конструкции увеличивают коррозионное сопротивление покрытия, так как препятствуют росту в нём сквозных столбчатых зёрен, облегчающих создание сквозных пор.

Для снижения сжимающих внутренних напряжений в покрытии также может применяться технология PIII&D (plasma immersion ion implantation with deposition), которая заключается в подаче на подложку в процессе осаждения коротких (несколько микросекунд) отрицательных

высоковольтных импульсов [19]. Полученные покрытия (в частности, TiN) при сохранении высоких физико-механических характеристик имеют величины внутренних сжимающих напряжений в 2-3 раза меньшие, чем осаждённые при отрицательном постоянном напряжении смещения 220...230 В [20].

Покрытия из нитрида титана электропроводны, их проводимость зависит от содержания в них азота (рис. 5.11) [9].

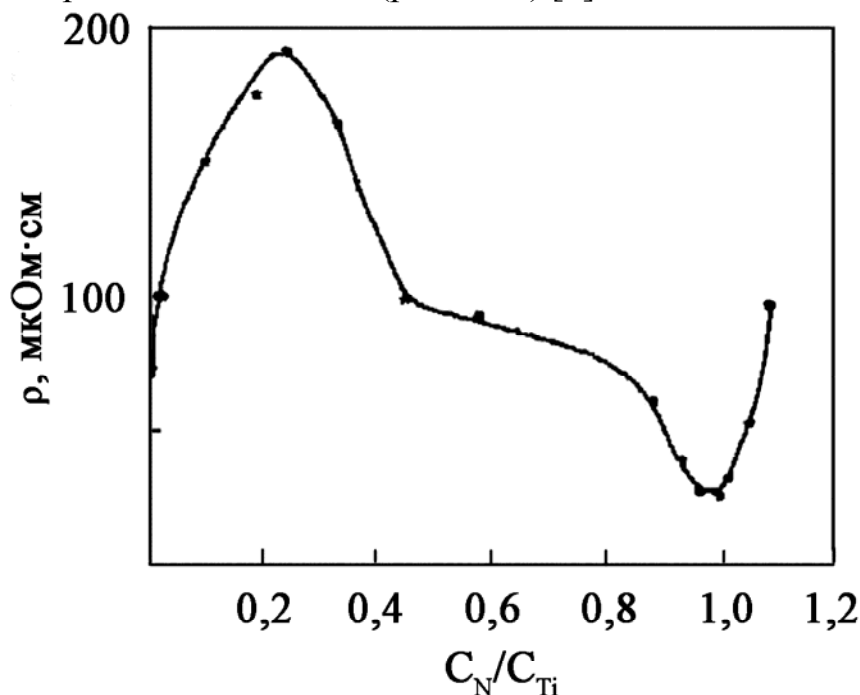


Рис. 5.11. Зависимость удельного электрического сопротивления покрытия из нитрида титана от содержания в нём азота [9]

В данном случае максимальное электрическое сопротивление $\sim 200 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ показывают покрытия, в которых отношение содержания азота к титану равно 0,2...0,3, и с увеличением этого отношения до 1 сопротивление достигает минимума $\sim 30 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$.

Нитриды титана начинают окисляться на воздухе при температуре 400...500 °С, образуя тетрагональную структуру TiO_2 . Кислород диффундирует в покрытие, замещая азот, который уходит из покрытия. При этом создаётся чёткая граница между слоями, оксинитриды не образуются [21]. Для покрытий Ti_2N окисление начинается при более низких температурах (рис. 5.12).

Коэффициент термического расширения TiN $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Модуль Юнга составляет 400...640 ГПа и зависит от содержания азота в покрытии [21, 22]. Коэффициент трения покрытий TiN сильно зависит от условий испытаний. В процессе скольжения по незакалённой углеродистой стали при комнатной температуре и влажности коэффициент трения составляет 0,9 [23].

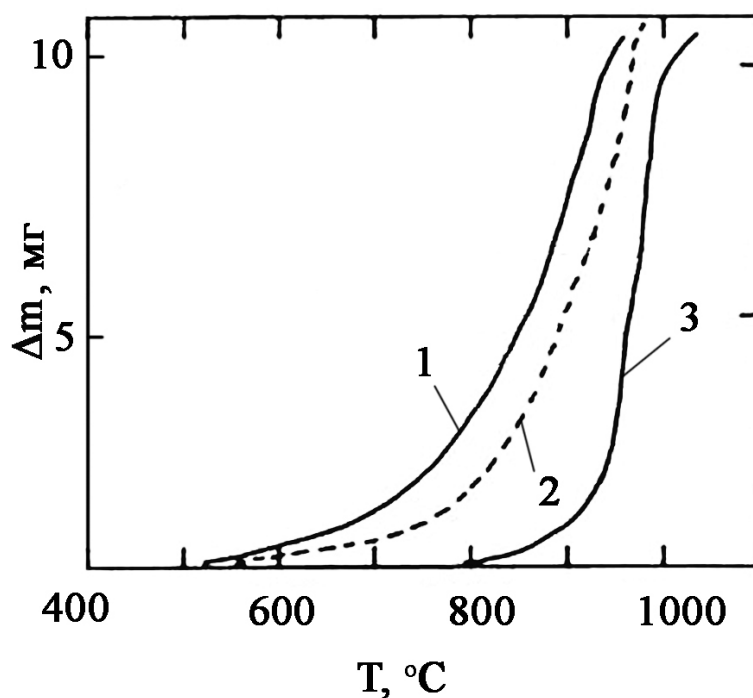


Рис. 5.12. Увеличение веса (Δm) покрытий из Ti_2N (1), TiN (2) и $(Ti_{0,5}Al_{0,5})N$ (3) при нагревании на воздухе со скоростью 5 К/мин [13]

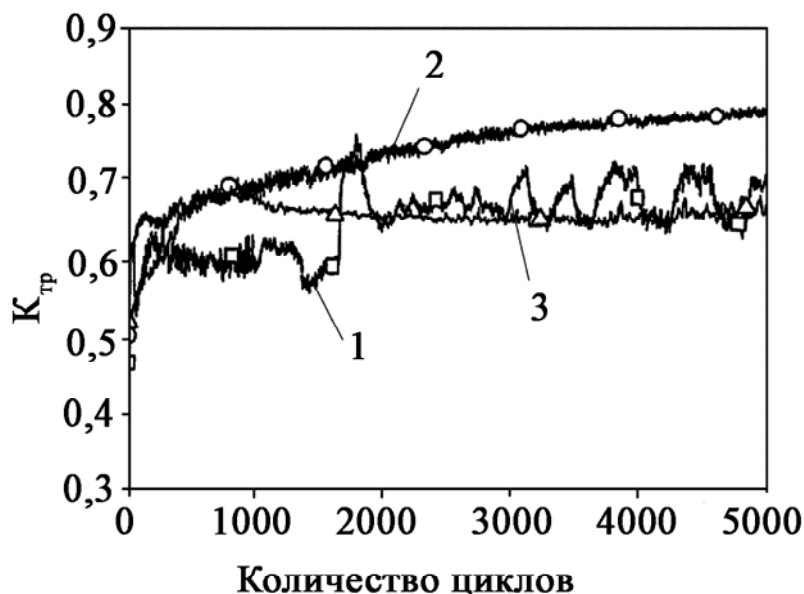


Рис. 5.13. Зависимость коэффициента трения TiN по шарiku из хромистой подшипниковой стали от количества циклов при различных температурах: 30 °C (1); 120 °C (2); 200 °C (3); влажность – 45 % [24]

При скольжении по хромистой (подшипниковой) стали (HRC 63) он составляет около 0,7...0,8 в условиях низкой относительной влажности, при влажности 45 % он снижается (рис. 5.13), при высокой относительной влажности - после приработки может уменьшиться до 0,2 [24]. С повышением температуры в пределах 30...200 °C он изменяется мало (рис. 5.14), даже после приработки.

Покрытие TiN начинает заметно изнашиваться при повышении температуры более 150 °С (рис. 5.15).

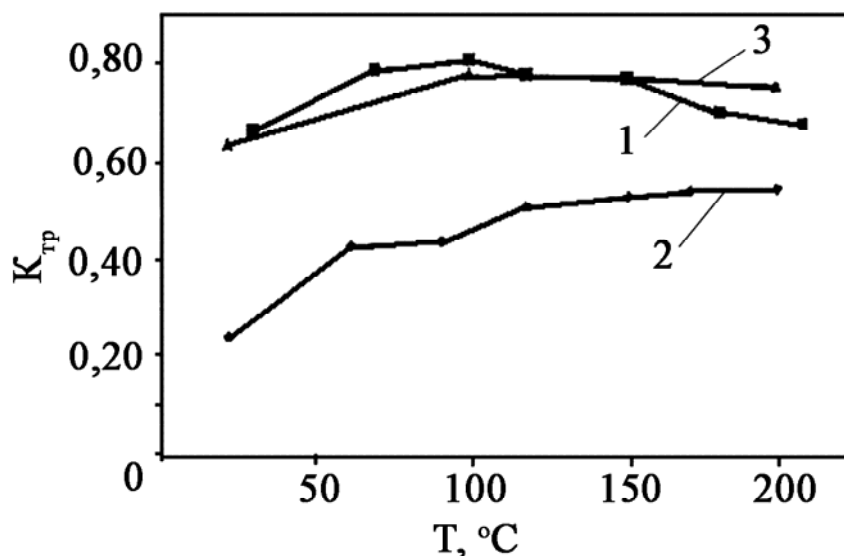


Рис. 5.14. Изменение коэффициента трения покрытий TiN (1), TiCN (2) и CrN (3) от температуры после 4000 циклов. Контртело – шарик из подшипниковой стали (HRC 63), влажность – 45 % [24]

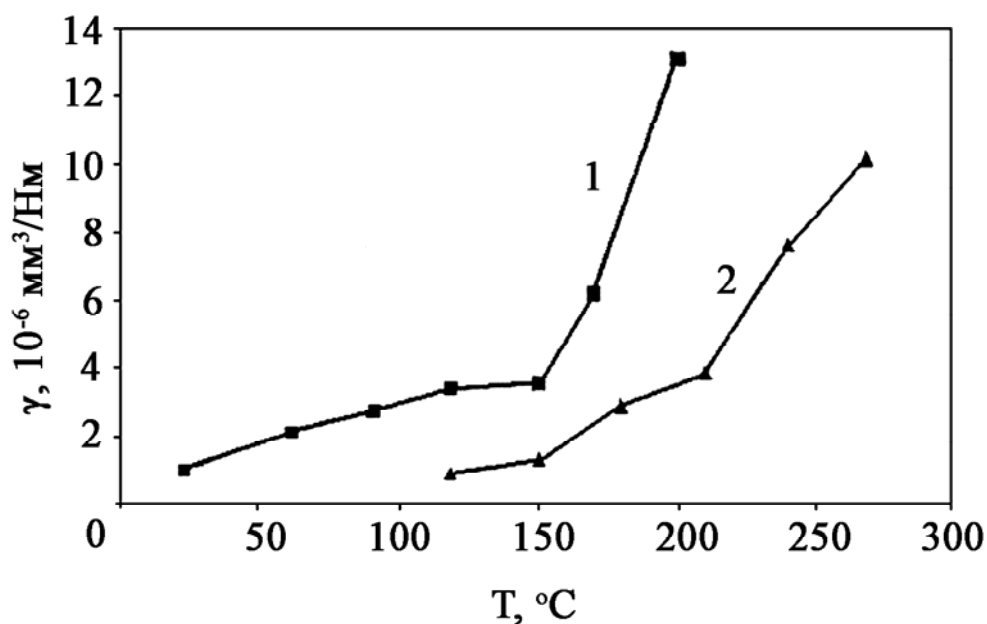


Рис. 5.15. Зависимость износа покрытий TiCN (1) и TiN (2) от температуры. Контртело - шарик из подшипниковой стали (HRC 630), влажность – 45 % [24]

При скольжении по шарiku из керамики (Si_3N_4) коэффициент трения может достигать 1,4; с повышением температуры до 400 °С он снижается до 0,8...0,9 (рис. 5.16). При этом износ покрытия ниже, чем при скольжении по хромистой стали, и мало изменяется при изменении температуры в пределах 30...400 °С (рис. 5.17). При скольжении по твёрдосплавной пластине при температуре 600 °С и более он находится на уровне 1,1...1,2 [25].

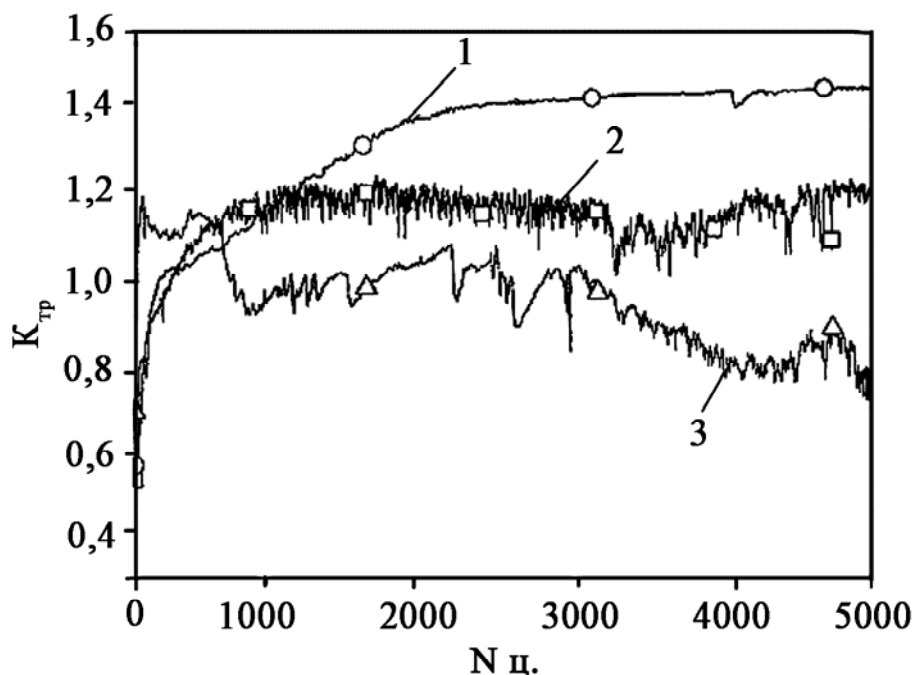


Рис. 5.16. Зависимость коэффициента трения TiN по шарiku Si_3N_4 от количества циклов при различных температурах: 25 °C (1); 200 °C (2); 400 °C (3). Влажность - 45 % [24]

При обработке металлов инструментом с покрытием температура в зоне резания достигает 600...860 °C, и даже при образовании сливной стружки активные реагенты, в том числе кислород, проникают в поверхность покрытия [25]. Поэтому фактически обрабатываемый металл контактирует с оксидом титана, расположенным на поверхности покрытия. Это значительно уменьшает адгезионное взаимодействие между трущимися поверхностями, что приводит к уменьшению длины контакта поверхности инструмента со стружкой, снижению температуры в зоне резания, а следовательно, - пластической деформации и адгезионного износа режущей кромки инструмента. При этом происходит снижение усилий резания на 15...20 %.

Наличие покрытия на одной из рабочих поверхностей инструмента снижает износ не только этой, но и остальных поверхностей. Из рис. 5.17 видно, что при относительно небольших скоростях резания стойкость свёрл с покрытиями после перезаточки по задней поверхности практически не изменилась, при том что она оставалась в три раза большей по сравнению со стойкостью свёрл без покрытий [26]. Это позволяет производить перезаточку инструментов по одной из рабочих граней без существенного снижения работоспособности инструментов в определённых диапазонах режимов резания.

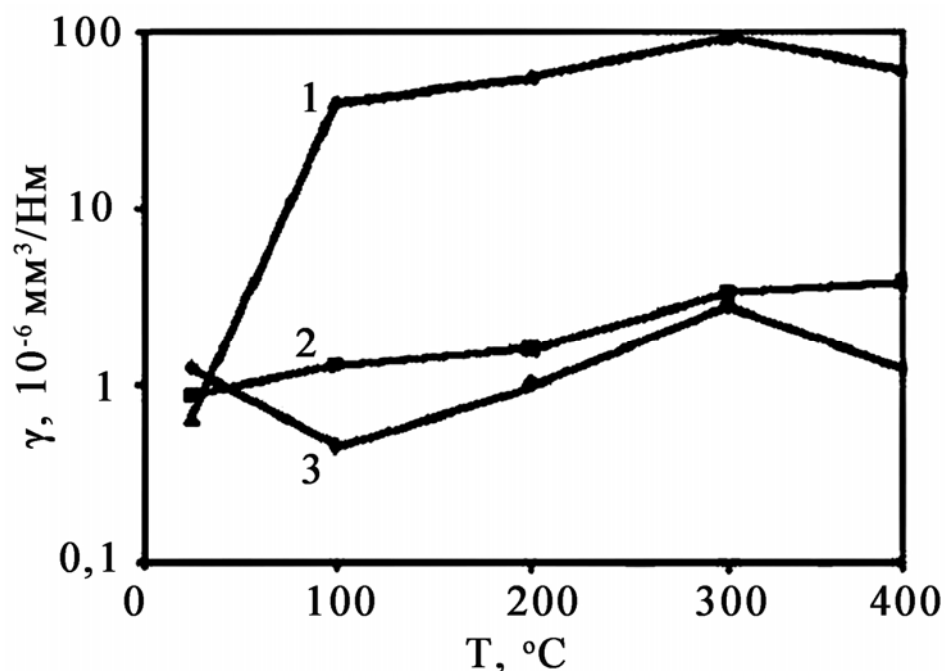


Рис. 5.17. Зависимость износа покрытий CrN (1), TiN (2) и TiCN (3) от температуры. Контртело – керамика Si_3N_4 [25]

На инструментах с покрытием TiN наблюдается тенденция к снижению наростообразования, вследствие чего достигается более высокая степень чистоты поверхности после обработки.

Покрyтия из нитрида титана достаточно универсальны по отношению к обрабатываемым материалам. Они успешно применяются в условиях абразивного износа при обработке большинства материалов, в том числе конструкционных сталей, чугунов, бронз и т.п. Однако их эффективность значительно ниже при резании вязких хромоникелевых сталей, титана и титановых сплавов, алюминия.

Покрyтия TiN применяются для всех видов инструментов, материал которых допускает нагрев до температуры 400...500 °C без потери эксплуатационных характеристик. Применение покрытий TiN, например, на спиральных свёрлах из быстрорежущих сталей (БРС) позволяет существенно повысить их работоспособность, особенно при усилении режимов резания (рис. 5.18). Характерно, что при относительно малых скоростях резания стойкость свёрл с покрытиями после перезаточек практически не изменяется.

Это подтверждается и рис. 5.19, из которого видно, что в определённом диапазоне с увеличением скорости резания растёт абсолютная и относительная стойкость свёрл.

Также наблюдается абсолютное повышение срока службы инструментов с покрытием TiN при увеличении подачи в определённом интервале значений (рис. 5.20).

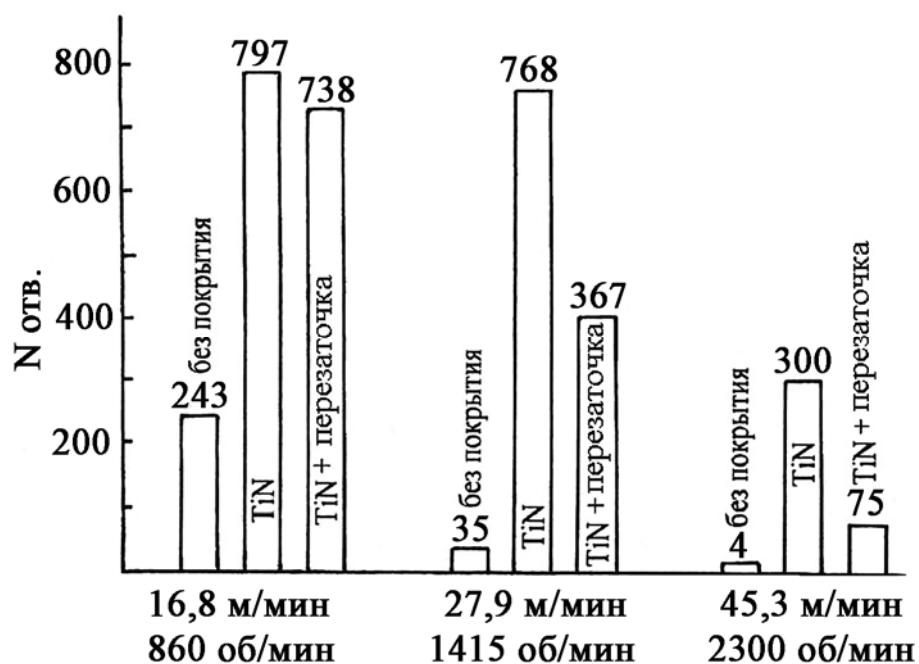


Рис. 5.18. Стойкость свёрл из БРС без покрытия, с покрытием TiN и с покрытием TiN после перезаточки по задней поверхности. Диаметр сверл - 6,35 мм, сталь - 4340 (HRC 32), $s = 0,11$ мм/об, охлаждение - эмульсией [26]

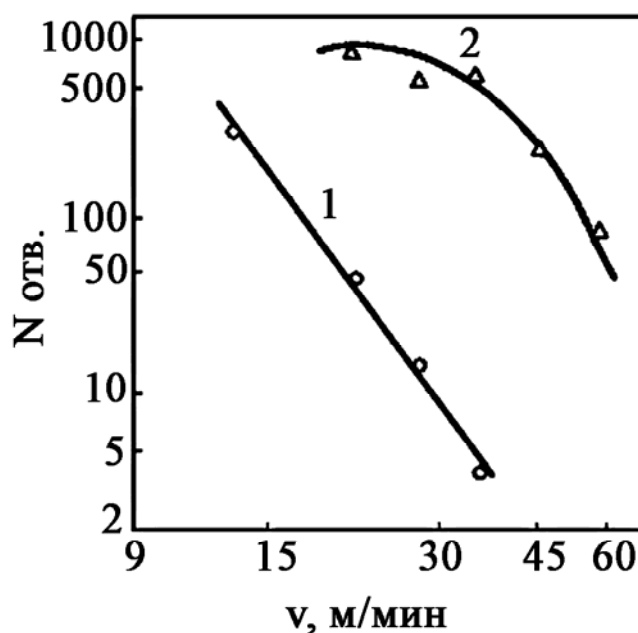


Рис. 5.19. Зависимость стойкости свёрл из БРС без покрытия (1) и с покрытием TiN (2) от скорости резания. Диаметр - 6,35 мм, обрабатываемый материал - сталь 4340, $s = 0,11$ мм/об; охлаждение - эмульсией [26]

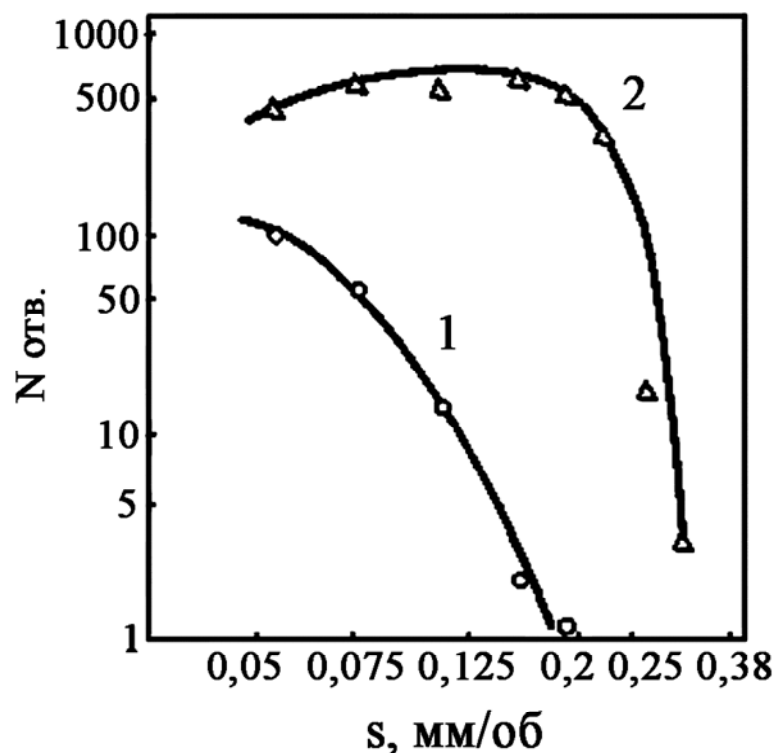


Рис. 5.20. Зависимость стойкости свёрл из БРС без покрытия (1) и с покрытием TiN (2). Диаметр - 6,35 мм, обрабатываемый материал - сталь 4340, $v = 27,9$ м/мин, охлаждение - эмульсией [26]

Покрытие на свёрлах улучшает условия выхода стружки, снижает усилия резания и, в итоге, уменьшает вращающий момент на 25...35 %.

Метчики работают в сложных условиях. Кроме того, их подача определяется геометрией и не может изменяться независимо. Покрытия TiN уменьшают вращающий момент на 20...40 %, улучшают чистоту обработанной поверхности при увеличении периода стойкости. Например, при нарезании резьбы 0,5 дюйма в стали 501L метчик без покрытия при охлаждении эмульсией обеспечивал 20 деталей при скорости 6 м/мин, а метчик с покрытием – 250 деталей при скорости 24,6 м/мин [26].

Такие инструменты, как свёрла, концевые фрезы, метчики и т.п., имеют относительно невысокую стоимость, и основной экономический эффект от применения покрытий на них достигается вследствие существенного повышения производительности оборудования в результате усиления режимов резания, сокращения простоев при замене и наладке инструмента и др.

Весьма эффективны покрытия TiN на так называемых размерных инструментах, когда форма инструмента определяет размеры детали. Это червячные фрезы, долбяки, фасонные резцы, протяжки, пуансоны и т.п. Их перезаточка осуществляется по передней поверхности. Износ по задней поверхности этих инструментов с покрытиями составляет около 33 % от

износа инструментов без покрытий, т.е. покрытие локализует износ режущей кромки, что позволяет значительно увеличить количество перезаточек до его полного износа. По аналогии с вышеупомянутыми (свёрлами, концевыми фрезами и др.) такие инструменты с покрытиями TiN лучше работают при увеличенных скоростях резания. В частности, при эквивалентном износе для долбяков можно одновременно увеличивать скорость резания на 30 % и подачу на 10 %. Например, долбяк из стали М2 с покрытием TiN обрабатывал до перезаточки 300 деталей с износом 0,25 мм, без покрытия - 75 деталей с износом 0,94 мм. Затраты на деталь снизились с 20,4 до 2,0 центов [26].

При нарезании резьбы на коленчатом валу из стали 45Л увеличение стойкости в 6-8 раз показали червячные фрезы из стали Р6М5 с покрытием TiN. После нанесения покрытия в 3-4 раза увеличилась стойкость фасонных призматических резцов на операции обработки галтелей этого же вала, в 1,5 раза увеличилось количество перезаточек до полного износа резца [6].

При изготовлении внутреннего кольца шарикоподшипника из стали ШХ-15 на станке 1261М одновременно используются два резца, оснащённые твёрдым сплавом Т15К6, два фасонных резца из стали Р6М5, развёртка и отрезной резец из стали Р6М5. Из-за малого периода стойкости отрезного резца средний период между наладками станка не превышал 4 ч. После применения покрытия TiN только на отрезном резце период стойкости инструментальной наладки увеличился до 8...12 ч; при этом производилась замена и наладка одновременно сразу не менее трёх инструментов (отрезного резца с покрытием и обоих фасонных без покрытия), что существенно повысило производительность оборудования за счёт сокращения простоев при переналадках. Нанесение покрытий на фасонные резцы позволило увеличить их стойкость в 2-3 раза, повысить степень чистоты обработанных поверхностей и уменьшить припуск на шлифование [6].

На работоспособность инструментов также влияют условия нанесения покрытий. Например, при осаждении покрытий на подложку, вращающуюся вокруг оси, перпендикулярной плазменной струе, их твёрдость во всём диапазоне давлений азота будет больше, чем при осаждении на неподвижную подложку (рис. 5.21). Это связано с тем, что при периодическом выходе подложки из зоны осаждения на её поверхности увеличивается соотношение азот/титан и снижается её температура из-за временного прекращения ионной бомбардировки. Структура покрытия становится в определённой степени многослойной. В результате работоспособность покрытий повышается.

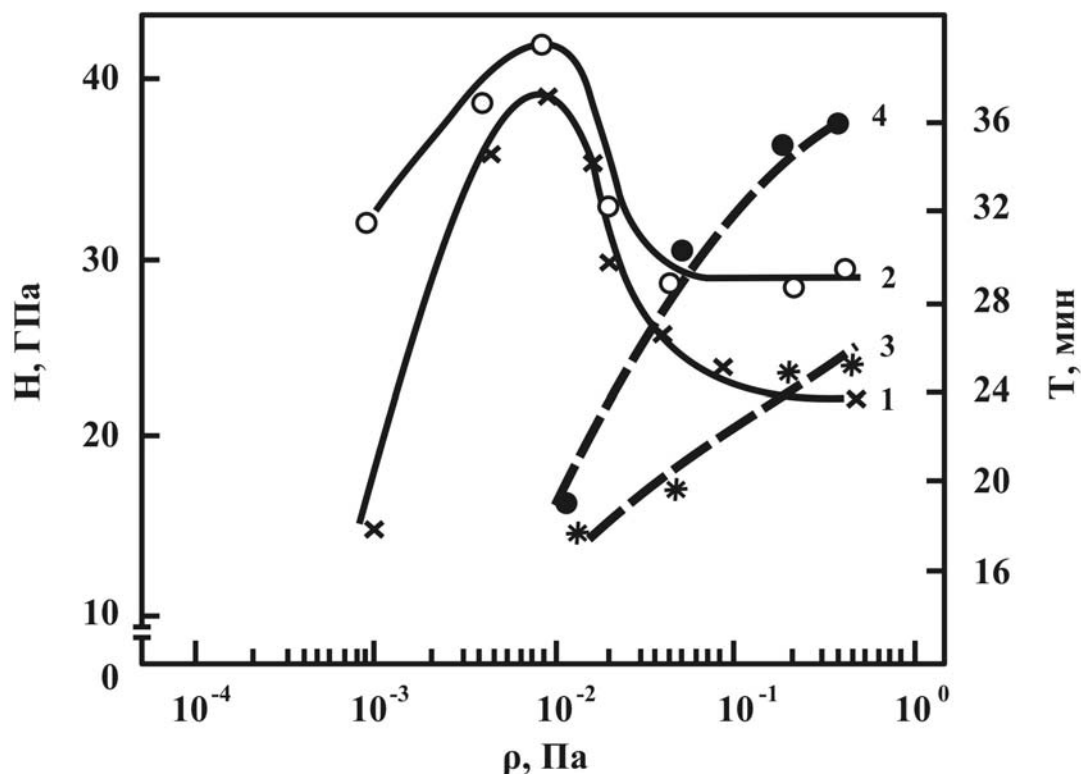


Рис. 5.21. Изменение микротвёрдости покрытия TiN и стойкости режущего инструмента с этим покрытием от давления азота при осаждении на неподвижную (1, 3) и вращающуюся (2, 4) относительно плазменного потока подложки

Износостойкость покрытий из нитрида титана хорошо проявляется на деталях машин в условиях интенсивного трения, эрозии и коррозии. Покрытия TiN успешно используются для повышения эрозионной и коррозионной стойкости лопаток паровых турбин из титановых сплавов, а также лопаток компрессоров авиационных газотурбинных двигателей. Применение покрытий TiN на растровых валах для флексографической печати, работающих в условиях абразивного, адгезионного и коррозионного износа, увеличило их износостойкость в 6-8 раз по сравнению с ранее применяемым покрытием из гальванического хрома. Покрытие TiN-Ti позволило увеличить износостойкость этих валов более чем в 10 раз.

Нанесение покрытий TiN-Ti на поршневые кольца двигателя внутреннего сгорания увеличило их срок службы в три раза по сравнению с кольцами без покрытий и в 1,7 раза - по сравнению с кольцами, покрытыми гальваническим хромом. При этом износ цилиндров уменьшился на 30 % [27].

5.2.2. Покрyтия TiCN

Карбонитриды титана образуются при напуске в вакуумную камеру смеси азота с углеродсодержащими газами, в частности ацетиленом или метаном, в процессе осаждения покрытия.

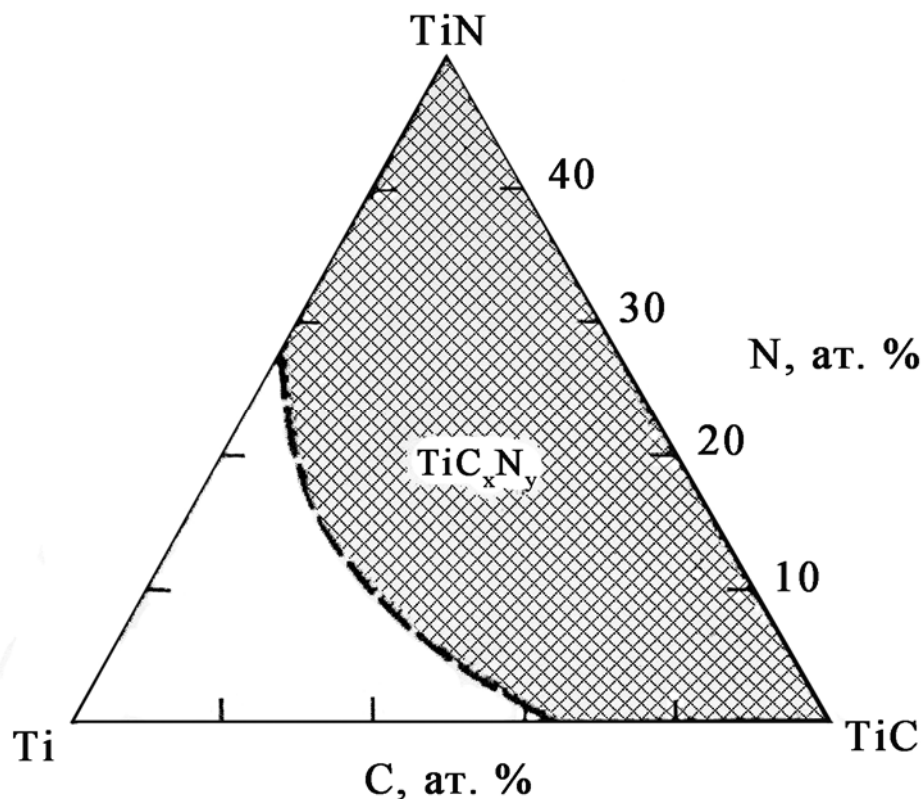


Рис. 5.22. Область существования твердых растворов $Ti(C,N)$ при $2000\text{ }^{\circ}C$ [28]

На рис. 5.22 показана область гомогенности фазы $Ti(C,N)_{1-x}$ при температуре $2000\text{ }^{\circ}C$. Массивные карбонитриды титана характеризуются высокой твердостью и низкой плотностью [28].

Покрyтия $Ti(C,N)$ имеют столбчатую структуру со средней шириной столбцов 260 нм [15]. Количество и размер капельной фазы больше, чем при осаждении нитрида титана. При осаждении вакуумно-дуговых покрытий с использованием в качестве реакционного газа смеси $C_2H_2-N_2$ микротвердость покрытий зависит от состава и давления этих газов в процессе осаждения, увеличивается с увеличением содержания ацетилена и может достигать $\sim 50\text{ ГПа}$ [29].

Реально для повышения износостойкости инструментов применяются покрытия с микротвердостью $26...30\text{ ГПа}$ (т.е. с малым содержанием углерода). Критическая нагрузка (характеризующая адгезию покрытий к подложке) зависит от свойств подложки и всегда ниже, чем для покрытий TiN . Сопротивление эрозии почти вдвое выше, чем для нитрида титана, и растёт с увеличением содержания углерода в покрытии.

Коэффициент трения для $Ti(C,N)$ при различных условиях скольжения меньше, чем для TiN (рис. 5.23, 5.24).

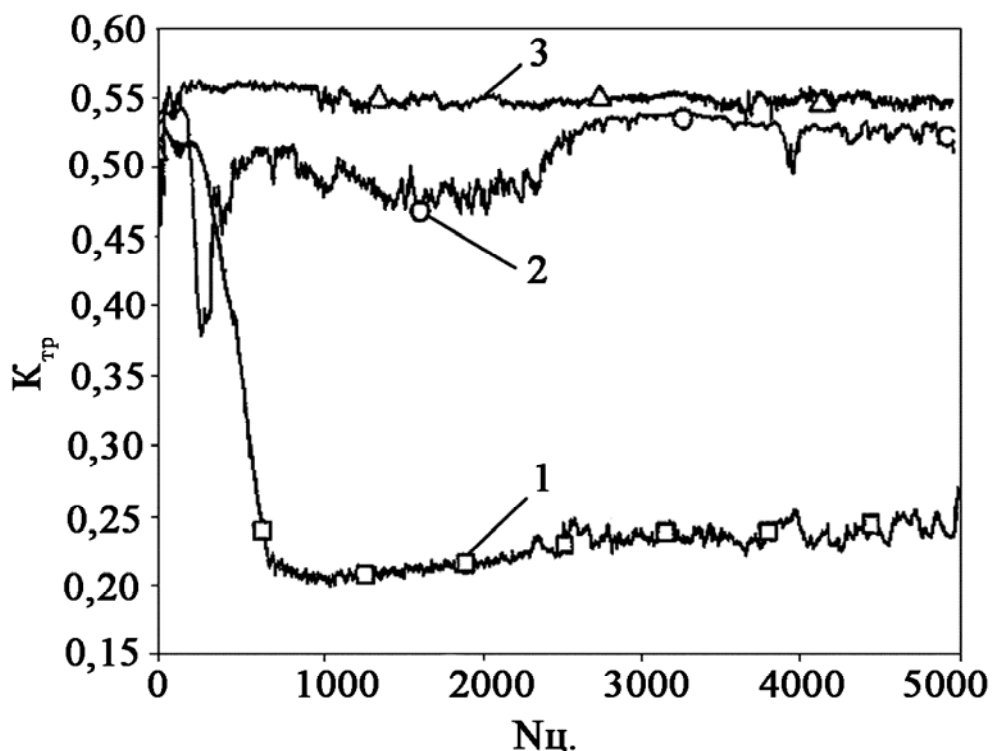


Рис. 5.23. Зависимость коэффициента трения покрытия $TiCN$ от количества циклов при температурах: 25 °C (1); 120 °C (2); 200 °C (3). Контртело – шарик из подшипниковой стали [24]

Согласно данным [24] по контртелу TiN он составляет около 0,12; по твёрдому сплаву $WC83Co17$ – около 0,25. По контртелу из незакалённой углеродистой стали коэффициент трения для $Ti(C,N)$ – 0,8; для TiN – около 1,0. Износ при трении по $WC83Co17$ и Al_2O_3 при различных подложках для покрытий $Ti(C,N)$ также меньше, чем для TiN , а по стальному шарiku он больше.

Трибологические исследования, проведенные на подобном оборудовании и при тех же условиях, но при скоростях скольжения на порядок меньших, показали похожие результаты (см. рис. 5.16) [24].

При нагревании покрытий $Ti(C, N)$ на воздухе окисление начинается при температуре 365 °C, заметный износ проявляется при температуре выше 150 °C (см. рис. 5.14), и, видимо, поэтому они применяются на режущих инструментах преимущественно при обработке конструкционных сталей на малых и средних скоростях резания, а также цветных металлов, когда температуры в зоне резания относительно невелики.

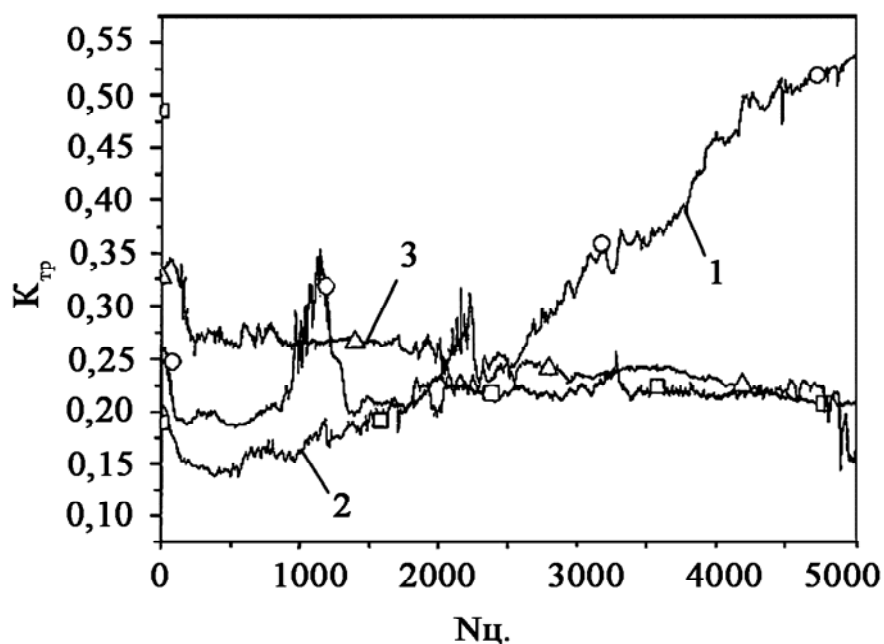


Рис. 5.24. Зависимость коэффициента трения TiCN по шарiku Si_3N_4 от количества циклов при температурах: 22 °C (1); 200 °C (2); 400 °C (3). Влажность - 45 % [24]

Эффективность применения этих покрытий в значительной степени зависит от конструкции инструментов и условий обработки. Наилучшие результаты, превышающие показатели TiN в 1,5-3 раза, получены на метчиках, свёрлах, долбёжках при обработке малолегированных сталей, бронзы, алюминия.

5.2.3. Покрытия TiAlN

В настоящее время большое внимание привлекают к себе покрытия TiAlN. При сохранении высоких физико-механических характеристик нитрида титана они обладают высокой стойкостью к окислению при высоких температурах. При нагревании на воздухе их поверхность покрывается плотным слоем окиси алюминия (с микротвёрдостью 12...13 ГПа [10]), препятствующим дальнейшему окислению и адгезионному взаимодействию с контртелом. На рис. 5.25 приведена тройная диаграмма состояния Ti-Al-N. При 1000 °C существуют две тройные фазы - Ti_3AlN и Ti_2AlN . Ti_3AlN имеет кубическую структуру с параметром решётки $a = 0,4112$ нм. Она сосуществует с фазами TiN_{1-x} , Ti_3Al и Ti_3AlN . Параметры решётки гексагональной Ti_2AlN -фазы - $a = 0,2991$ нм и $c = 1,3621$ нм. Установлено её сосуществование с фазами Ti_3AlN , TiN_{1-x} , AlN, TiAl при 1000 °C. Фаза α -Ti существует при содержании азота вплоть до 30 % [7].

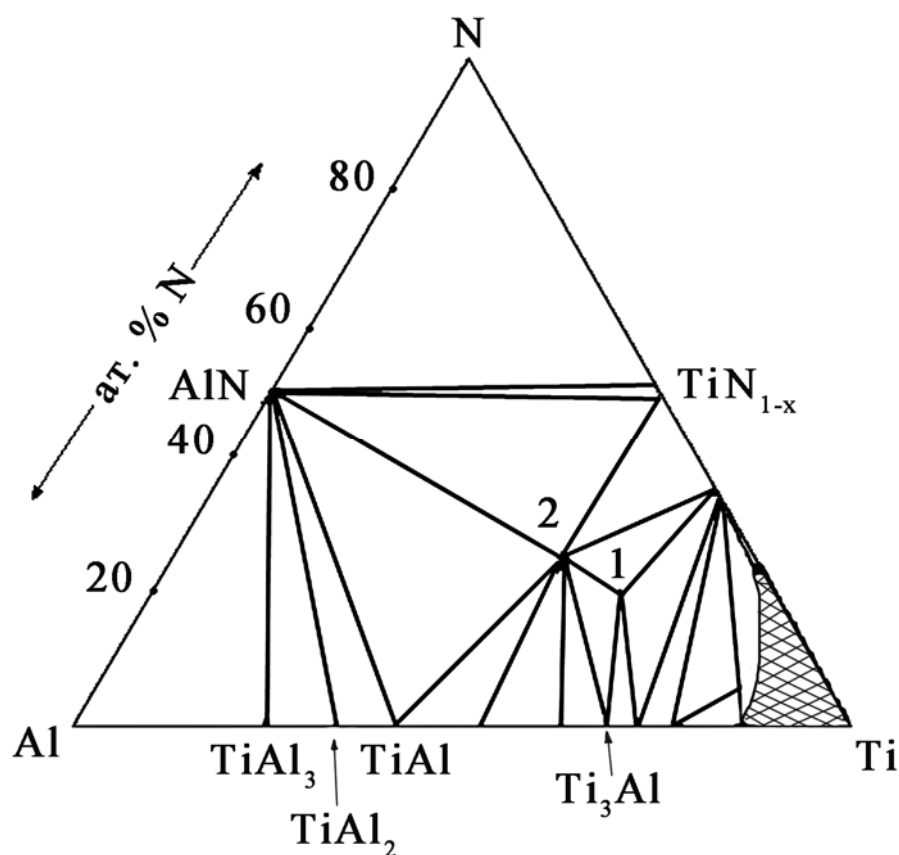


Рис. 5.25. Тройная диаграмма состояния системы Ti-Al-N при 1000 °C [7]: 1 – Ti_3AlN ; 2 – Ti_2AlN

Тройные покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ представляют собой метастабильные твёрдые растворы замещения с кубической решёткой типа B1 нитрида титана при $0 \leq x \leq 0,6$. При дальнейшем увеличении содержания алюминия ($x = 0,7$) появляется вторая неидентифицированная фаза, а при $x = 0,85$ покрытие имеет вюрцитоподобную структуру [13, 30]. С увеличением содержания алюминия период решётки уменьшается с 0,426 нм для TiN до 0,416 нм для $Ti_{0,3}Al_{0,7}N$. Поскольку атом алюминия (0,118 нм) меньше атома титана (0,134 нм), то, очевидно, изменения решётки указывают на замещение атомов титана атомами алюминия в решётке TiN.

Теоретическая плотность $TiAlN$ составляет $4,5...4,8 \text{ г/см}^3$ [9]. Коэффициент термического расширения составляет $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [7]. Покрытие $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ имеет столбчатую структуру с размерами зёрен около 50 нм [31]. Микротвёрдость покрытий находится в диапазоне от 10 до 42 ГПа; были получены сверхтвёрдые покрытия с микротвёрдостью 47 ГПа.

Микротвёрдость растёт с увеличением содержания алюминия, достигая максимума при $\sim 60...70 \text{ мол. \% AlN}$ в покрытии, после чего снижается значительно ниже уровня TiN (до 10 ГПа) [13]. На рис. 5.26 приведена кривая зависимости микротвёрдости покрытий $(Ti_{1-x}Al_x)N$ от содержания в них нитрида алюминия.

Микротвёрдость возрастает от ~ 20 ГПа (для TiN) до ~ 32 ГПа при 60 мол. % нитрида алюминия и по мере дальнейшего увеличения его содержания снижается до 13...14 ГПа при более 80 мол. % AlN. Сверхтвёрдые покрытия $Ti_{1-x}Al_xN$ с микротвёрдостью более 40 ГПа были получены магнетронным способом при $0,5 > x > 0,6$ [31]. Параметр решётки при этом уменьшается с 0,4255 нм (для TiN) до $\sim 0,417$ нм (рис. 5.27).

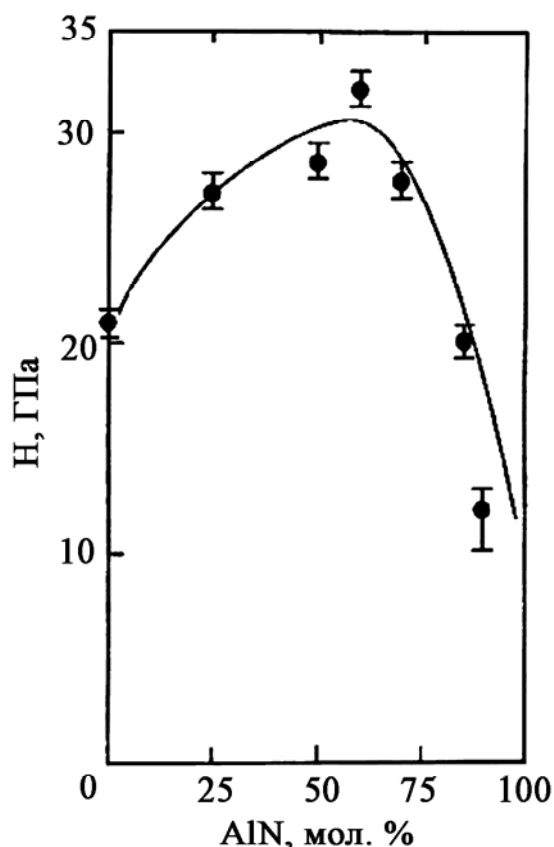


Рис. 5.26. Изменения микротвёрдости покрытий $(Ti_{1-x}Al_x)N$ в зависимости от содержания в них нитрида алюминия [13]

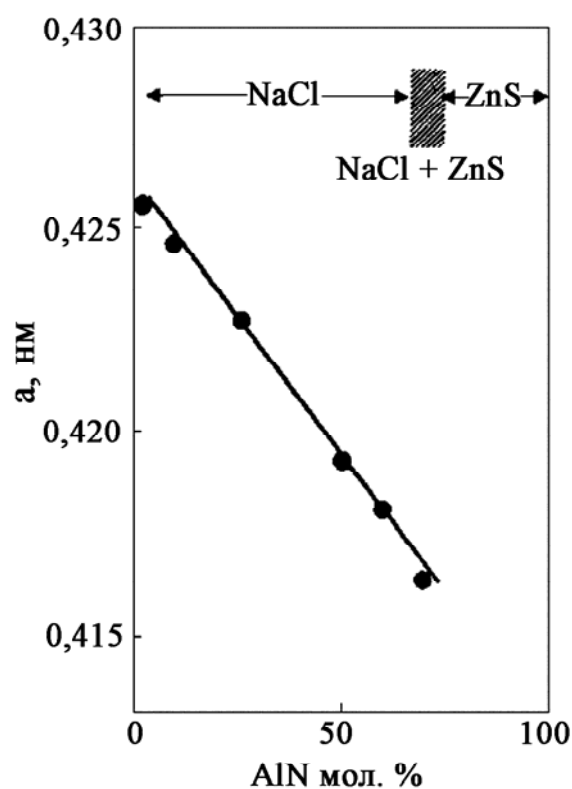


Рис. 5.27. Изменения параметра решётки покрытий $(Ti_{1-x}Al_x)N$ в зависимости от содержания в них нитрида алюминия [13]

Удельное электрическое сопротивление растёт по мере увеличения содержания в покрытии нитрида алюминия (рис. 5.28). Особенно резко оно увеличивается после превышения содержания нитрида алюминия более 60 мол. %, когда происходят фазовые превращения. Рост удельного сопротивления связан с тем, что нитрид алюминия является диэлектриком, и повышение его концентрации снижает проводимость покрытия.

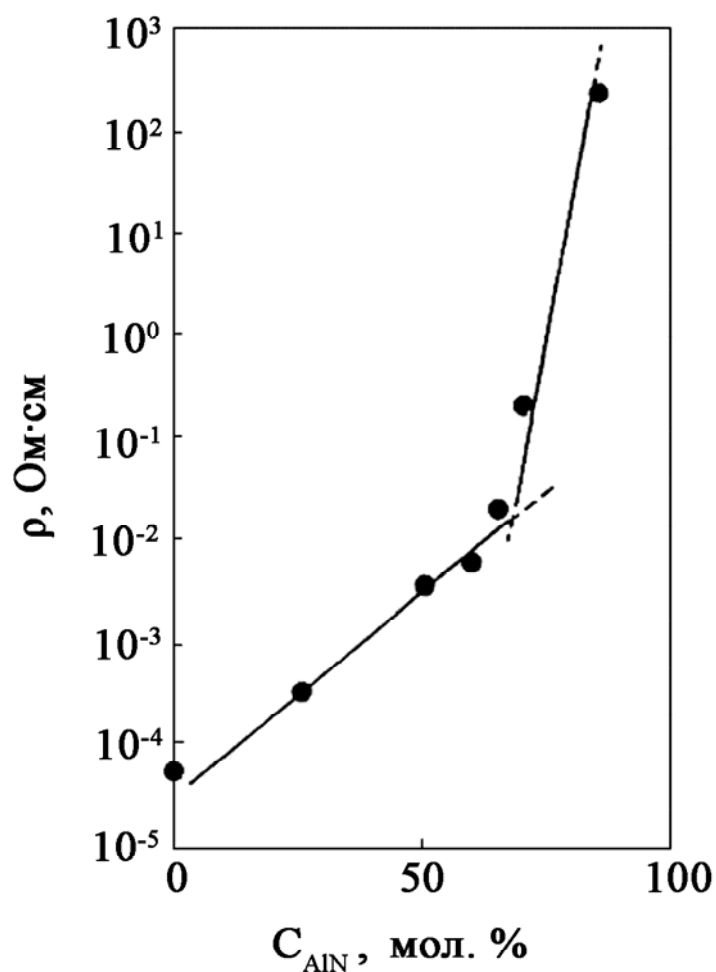


Рис. 5.28. Изменения удельного сопротивления покрытий $(Ti_{1-x}Al_x)N$ в зависимости от содержания в них алюминия[13]

Все эти параметры взаимосвязаны, зависят от состава и условий осаждения покрытий и от свойств подложки.

Состав покрытий в значительной степени зависит от потенциала подложки в процессе осаждения. На рис. 5.29 приведены кривые зависимости концентрации титана и алюминия в покрытиях $(Ti_{1-x}Al_x)N$ от потенциала подложки.

Видно, что с ростом потенциала подложки от 0 до -300 В концентрация алюминия сильно уменьшается; при отсутствии потенциала на подложке состав покрытия соответствует составу катода. В частности, при увеличении потенциала подложки от 0 до 300 В отношение Al/Ti для 72Ti-28Al также уменьшается вдвое.

Таким образом, изменяя величину отрицательного потенциала подложки, можно управлять составом и, следовательно, физико-механическими свойствами покрытия в целом, с учётом того, что потенциал подложки влияет также на величину внутренних напряжений в покрытии

(см. рис. 5.10). В частности, осаждая покрытие $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ с потенциалом -300 В в начальной стадии и ступенчатым его снижением через каждые 30 В до -150 В в конечной, удалось увеличить микротвёрдость такой многослойной плёнки от 29,1 до 34,5 ГПа, адгезию на 21 % и уменьшить остаточные напряжения по сравнению с монослойной пленкой $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ [30].

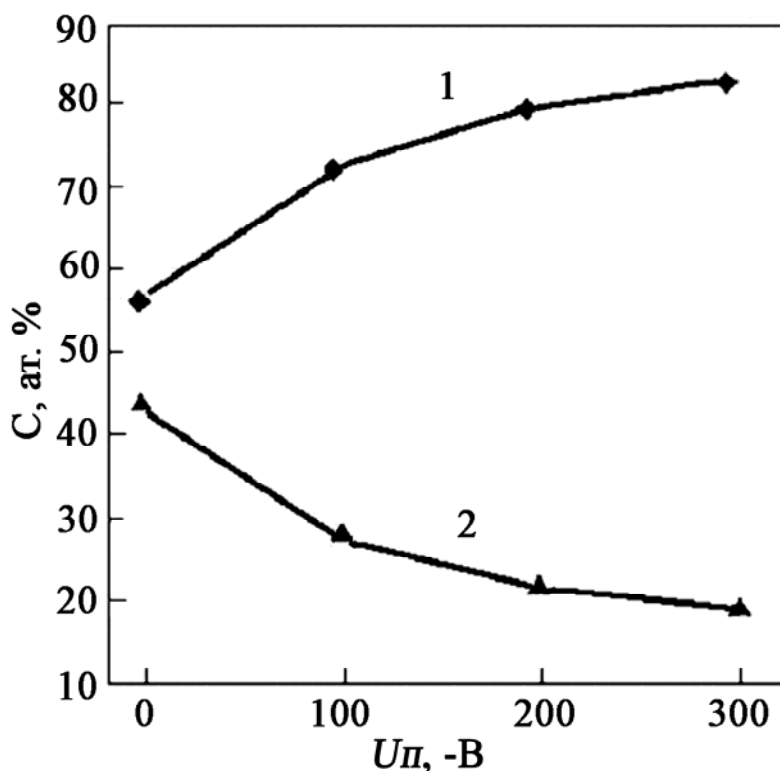


Рис. 5.29. Изменение концентрации алюминия и титана в покрытиях $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ в зависимости от потенциала подложки [30]: 1 – Ti, 2 – Al

При нагревании на воздухе TiN окисляется при температурах выше $\sim 500^\circ\text{C}$ с образованием тетрагональной структуры TiO_2 , а $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ сохраняет кубическую B1-структуру до 750°C для $x = 0,25$ и до 830°C для $x = 0,6$. Алюминий диффундирует на поверхность покрытия, образуя аморфный слой Al_2O_3 , который защищает покрытие от окисления, в то время как слой TiO_2 на TiN такой защиты не обеспечивает. Кроме того, окислы алюминия значительно более стабильны, чем окислы титана (для Al_2O_3 теплота образования составляет -954 кДж/моль, для TiO_2 — -765 кДж/моль), и их адгезионное взаимодействие с контртелом меньше [31]. С увеличением содержания алюминия в покрытии его термостойкость увеличивается (рис. 5.30).

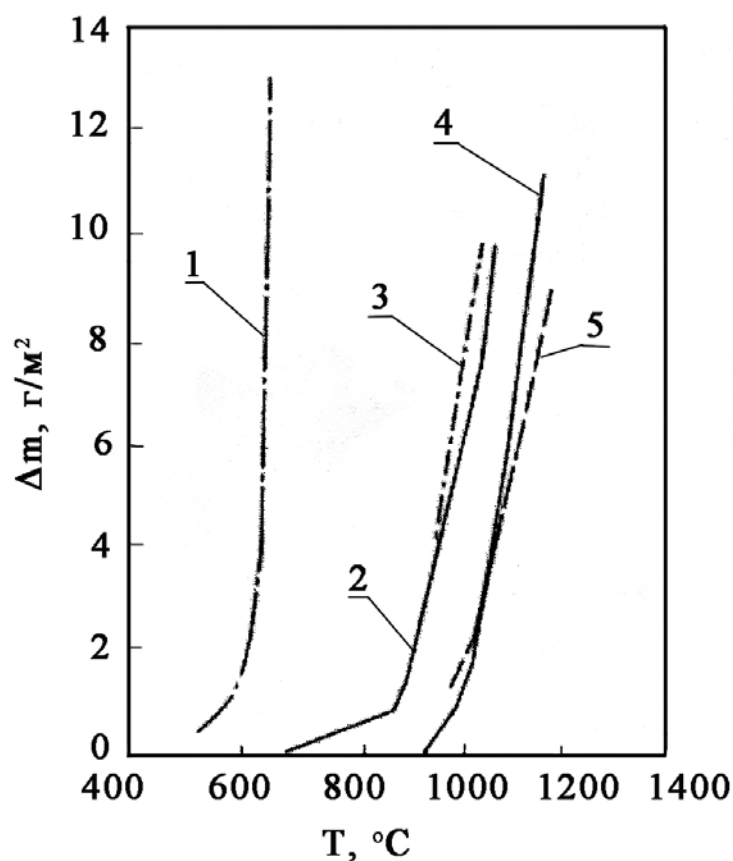


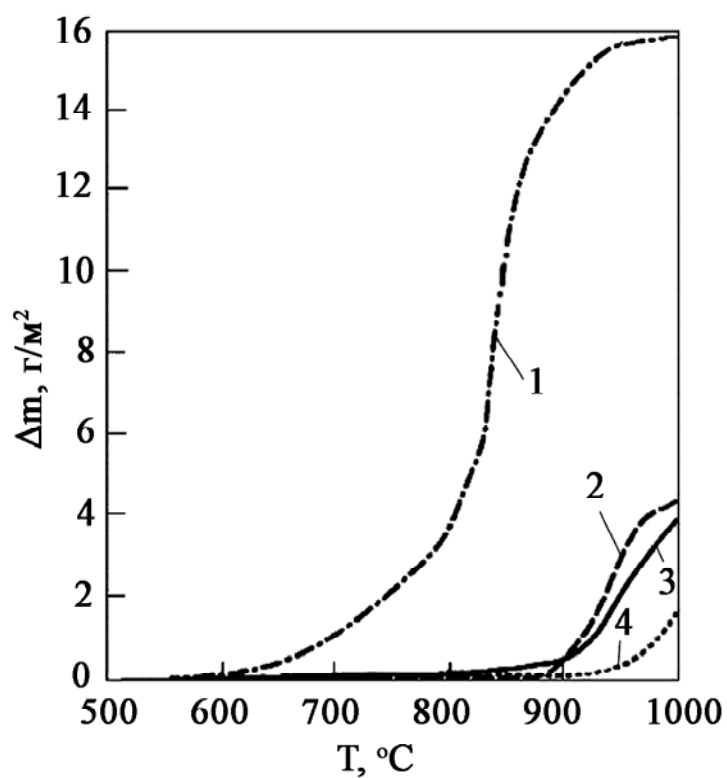
Рис. 5.30. Зависимость скорости окисления (привес) от температуры нагрева на воздухе со скоростью 5 К/мин [32]:

1 – TiN; 2 – $(\text{Ti}_{0,8}\text{Al}_{0,2})\text{N}$; 3 – $(\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{N}$; 4 – $(\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6})\text{N}$; 5 – $(\text{Ti}_{0,3}\text{Al}_{0,7})\text{N}$

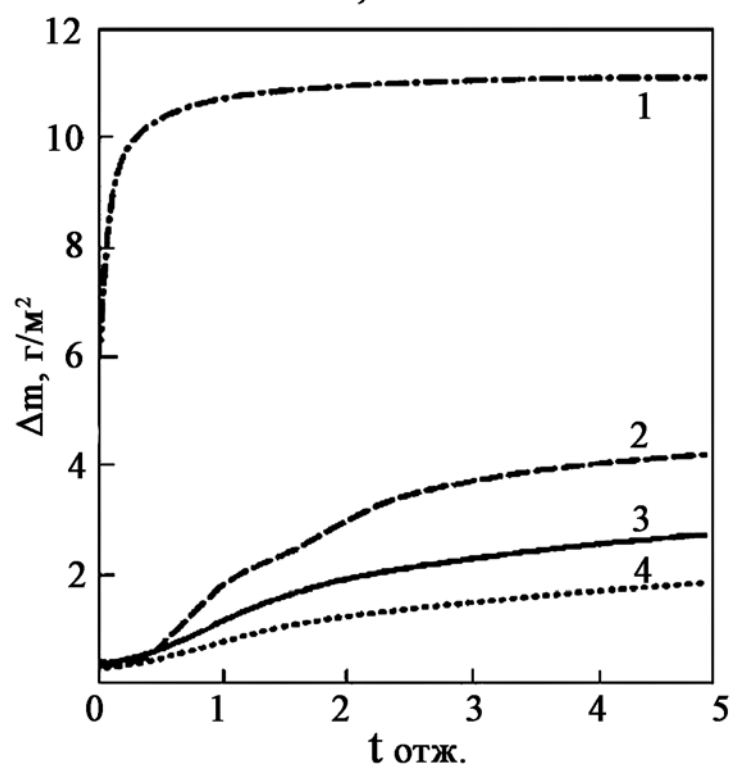
Введение в состав покрытия TiAlN хрома и иттрия значительно улучшает стойкость к окислению (рис. 5.31).

Быстрое окисление начинается при 870 °C – для $\text{Ti}_{0,46}\text{Al}_{0,54}\text{N}$, при 920 °C – для $\text{Ti}_{0,44}\text{Al}_{0,53}\text{Cr}_{0,03}\text{N}$ и при 950 °C – для $\text{Ti}_{0,43}\text{Al}_{0,52}\text{Cr}_{0,03}\text{Y}_{0,02}\text{N}$. Бомбардировка подложки ионами хрома в процессе очистки способствует усилению адгезии с покрытием; хром также повышает сопротивление окислению, а итрий, располагаясь по границам зёрен, приводит к их рафинированию, созданию более равноосной структуры, повышению микротвёрдости и сопротивления коррозии [25, 33, 34].

Добавление лантана также способствует увеличению термостойкости покрытий. На рис. 5.31 показаны кривые зависимости привеса покрытий при нагревании на воздухе при температуре 1000 °C подложки из твёрдого сплава и покрытий TiN, $\text{Ti}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{N}$, $\text{Ti}_{0,8}\text{Al}_{0,2}\text{N}$, $\text{Ti}_{0,56}\text{Al}_{0,44}\text{N}$, $\text{Ti}_{0,88}\text{Al}_{0,1}\text{La}_{0,02}\text{N}$, $\text{Ti}_{0,66}\text{Al}_{0,32}\text{La}_{0,02}\text{N}$.



а



б

Рис. 5.31. Привес покрытий TiN (1), Ti_{0,46}Al_{0,54}N (2), Ti_{0,44}Al_{0,53}Cr_{0,03}N (3), Ti_{0,43}Al_{0,25}Cr_{0,03}Y_{0,02}N (4) при нагреве на воздухе с увеличением температуры со скоростью 1 °С/мин (а) и изотермическом отжиге при 900 °С (б) [33]

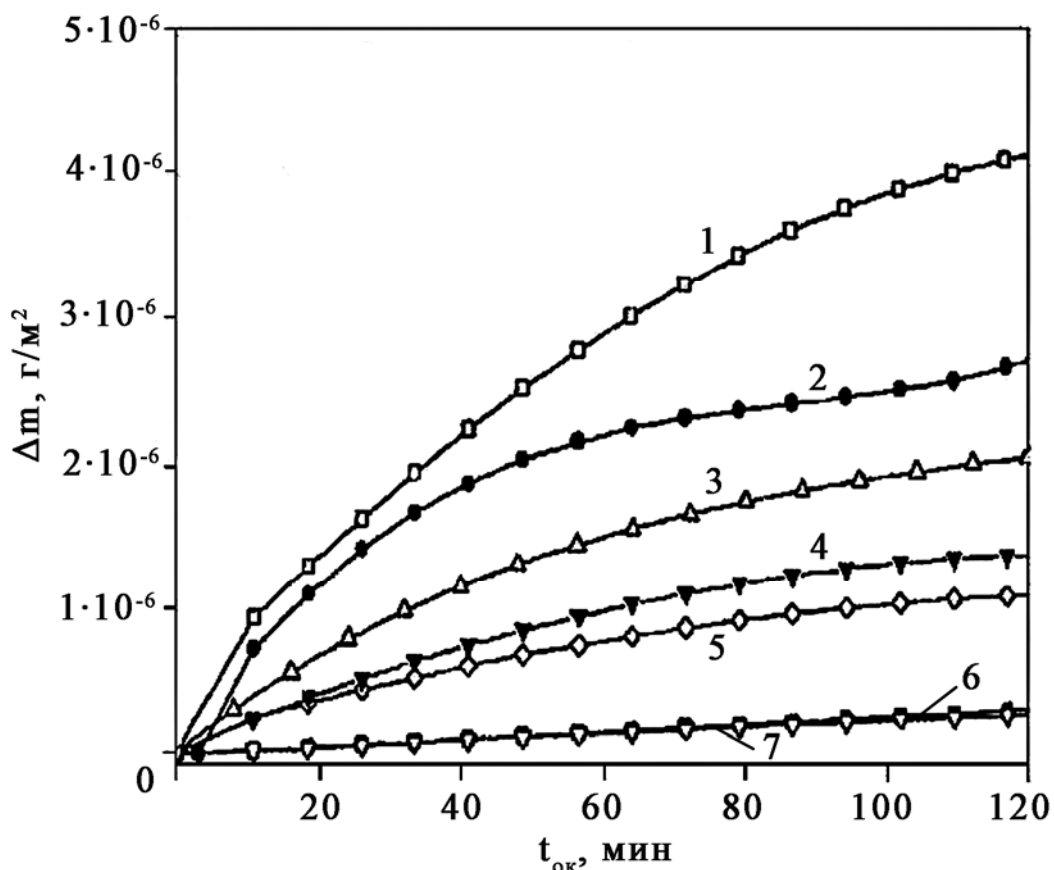


Рис. 5.32. Влияние времени окисления на изменение веса покрытий WC-Co (1), TiN (2), Ti_{0,9}Al_{0,1}N (3), Ti_{0,8}Al_{0,2}N (4), Ti_{0,56}Al_{0,4}N (5), Ti_{0,66}Al_{0,32}La_{0,02}N (6), Ti_{0,88}Al_{0,14}La_{0,02}N (7) при нагревании на воздухе при температуре 1000 °C [35]

Как видно из рис. 5.32, добавление в покрытие 2 % лантана в определённой степени нивелирует влияние изменений в соотношении Ti/Al и обеспечивает высокую термостойкость покрытий.

Высокая термостойкость покрытий TiAlN и образование на их поверхности слоя Al₂O₃ обеспечивают значительное повышение работоспособности режущих инструментов. Эти покрытия более универсальны по отношению к обрабатываемым материалам, чем TiN, и наиболее эффективны при резании материалов с низкой теплопроводностью, таких, как нержавеющие стали, титановые и никелевые сплавы [7, 30, 31, 34]. Они успешно применяются на инструментах как из быстрорежущих сталей, так и твёрдых сплавов.

На рис. 5.33 показана зависимость стойкости твердосплавных свёрл с покрытиями TiN и TiAlN от скорости резания при обработке серого чугуна. Видно, что в определённом диапазоне стойкость свёрл возрастает с повышением скорости резания для обоих видов покрытий, однако эта тенденция больше выражена для покрытия TiAlN, которое к тому же в несколько раз эффективнее TiN.

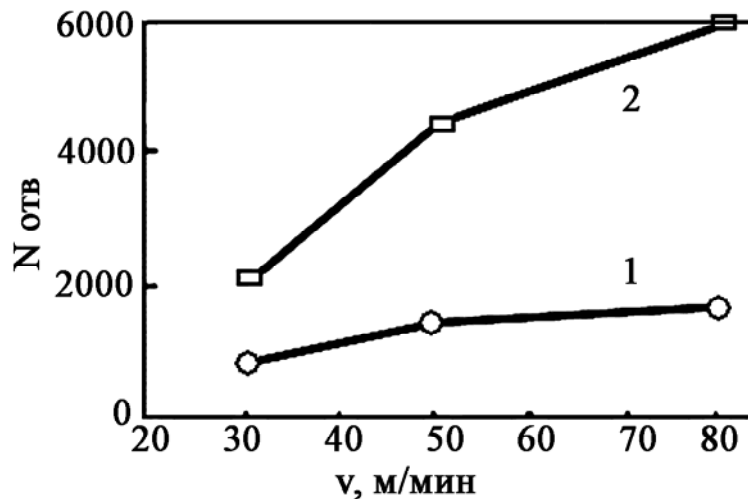


Рис. 5.33. Зависимость стойкости свёрл из твёрдого сплава с покрытиями TiN (1) и TiAlN (2) от скорости резания при обработке серого чугуна S50C (HB230...268). Диаметр - 8 мм, подача - 0,2 мм/об, охлаждение - эмульсией [31]

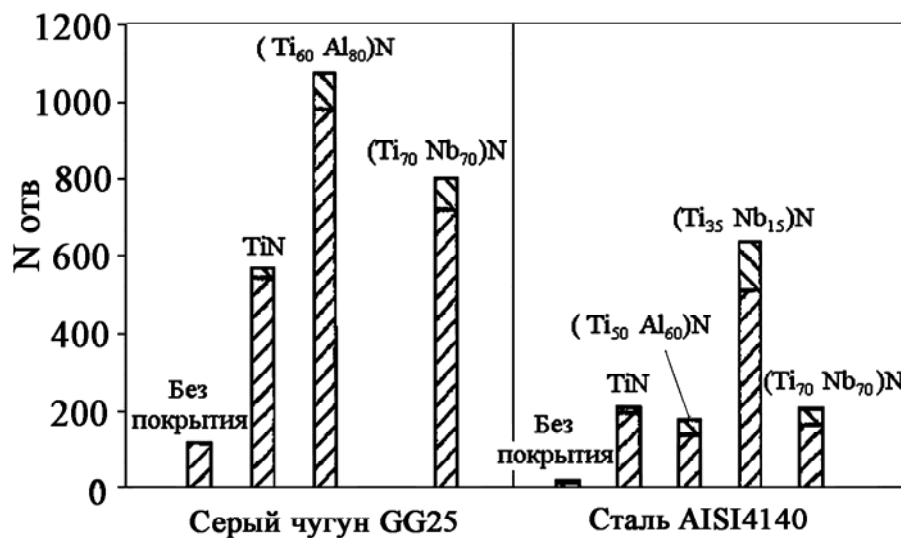


Рис. 5.34. Результаты испытаний свёрл из быстрорежущей стали без покрытий и с покрытиями TiN, TiAlN и TiNbN при обработке серого чугуна и хромистой стали [36]

Однако в ряде случаев покрытие TiN оказывается лучше TiAlN [36]. На рис. 5.34 приведены результаты испытаний свёрл из быстрорежущей стали с покрытиями TiN, TiAlN и TiNbN при обработке серого чугуна и хромистой стали. Если при сверлении серого чугуна стойкость свёрл с покрытиями TiAlN почти вдвое превышает стойкость свёрл с покрытиями TiN, то при обработке хромистой стали покрытие TiN показало несколько лучшие результаты. Значительно лучшим оказалось покрытие TiNbN.

Из этого рисунка видно, что покрытие TiAlN дает очень хорошие результаты, когда преобладает абразивный износ (обработка серого чугуна), и неэффективно при сверлении с преобладанием адгезионного износа

(хромистые стали), где эффективны TiMoN, TiCrN, TiNbN. Рисунок также хорошо иллюстрирует, что состав покрытий должен соответствовать обрабатываемому материалу.

В последнее время появляется множество публикаций, посвященных вакуумно-дуговым покрытиям на основе TiAlN, CrAlN, в основном, благодаря их высоким физико-механическим и антикоррозионным характеристикам в области высоких температур, в том числе и на воздухе. Для их рассмотрения требуется отдельная работа.

5.2.4. Покрытия TiMo (SN)

Известно, что минимальным коэффициентом трения обладает дисульфид молибдена MoS₂. Его структура представляет собой пластины, в которых атом молибдена окружён со всех сторон атомами серы. Связи между такими пластинами поддерживаются только силами Ван-дер-Ваальса, поэтому они при трении легко скользят друг относительно друга и переходят на поверхность контртела. Следовательно, теоретически коэффициент трения MoS₂ должен быть близким к нулю. Его минимальное значение получено после нанесения покрытия с помощью радиочастотного магнетрона и исследования в вакуумной камере без извлечения в атмосферу и составило 0,002 [37].

Однако при содержании в окружающей среде более 0,1 % O₂ или более 15...20 % влажности коэффициент трения покрытия существенно снижается из-за окисления MoS₂ до MoO₃. Также уменьшается время жизни покрытия при увеличении содержания O₂ выше 0,01 % и влажности выше 1 % [38]. Коэффициент трения зависит и от температуры образцов. При относительной влажности воздуха 50 % и температуре 28 °C он составляет около 0,14; при 100 °C он находится на уровне 0,04; при дальнейшем повышении температуры монотонно увеличивается до 0,06 при 200 °C и до 0,14 при 400 °C [39].

Покрытия MoS₂ обладают небольшой твёрдостью (около 4 ГПа) и низкой износостойкостью. Для увеличения износостойкости в атмосферных условиях созданы многослойные покрытия, состоящие из тонких чередующихся слоёв MoS₂ и износостойких материалов, таких, как, например, TiN, TiB₂, Al₂O₃, или из однослойных композитов (получаемых при одновременном осаждении этих материалов и MoS₂). Такие покрытия показали достаточно низкий коэффициент трения (0,02...0,1) и высокую твёрдость (15...35 ГПа).

Более удобными с точки зрения трибологических характеристик и технологии нанесения оказались покрытия, представляющие собой по сути твёрдые растворы таких металлов, как Ti, Cr, Zr, W в MoS₂. Введение металлов в MoS₂ приводит к искажениям его кристаллической решетки, значительному увеличению твёрдости и, следовательно,

износостойкости покрытий. Коэффициент трения этих покрытий составляет 0,02...0,12 в зависимости от условий испытаний, износостойкость более чем на порядок превышает износостойкость покрытий MoS₂. На их трибологические характеристики почти не влияет влажность окружающей среды и содержание в ней кислорода. Покрытия имеют плотную квазиаморфную структуру, их свойства практически не зависят от вида растворённого в них металла. Увеличение содержания металла выше предела растворимости (например, количество Ti в таких покрытиях составляет 10...20 %), появление слоёв чистого металла приводит к увеличению коэффициента трения.

Например, после нанесения покрытий MoS₂(Ti) с нанотвёрдостью около 10 ГПа и модулем Юнга 142...169 ГПа на покрытия CrN с нанотвёрдостью 24...30 ГПа и модулем Юнга 352...418 ГПа было получено снижение коэффициента трения на 91...95 %, а также износа на 50...95 % в зависимости от условий испытаний [40].

Высокие трибологические характеристики имеют покрытия, получаемые путём вакуумно-дугового испарения молибдена в присутствии реакционной газовой смеси азота и сероводорода [41]. Такие покрытия с микротвёрдостью 29...32 ГПа содержат равномерно распределённые по объёму соединения MoS_x, поступающие в зону трения по мере износа. При этом имеется возможность регулировать количество серы в покрытии. Необходимо отметить, что минимальным коэффициентом трения обладают нестехиометричные покрытия MoS_x, где $1,4 \leq x \leq 1,8$ [42].

Высокие трибологические характеристики получены введением MoS_x в покрытие TiN путём одновременного испарения титана вакуумно-дуговым способом и распыления MoS₂ магнетронным способом на вращающуюся подложку [43]. В присутствии 8 % MoS_x увеличилась твёрдость покрытия TiN от 29 до 30 ГПа и уменьшился коэффициент трения по стали от 0,6 до 0,15 и менее. Интенсивность износа также уменьшилась в 20 раз по сравнению с покрытием TiN. Рентгенографически MoS₂ не был обнаружен, ГЦК-структура TiN с преимущественной ориентацией (111) осталась, но отмечено незначительное уширение пиков и уменьшение размеров зёрен. Предполагается, что атомы Mo и S внедрились в кубическую решётку TiN или распределились по границам зёрен. В процессе трения (после 100...150 м скольжения) по мере приработки поверхности на ней сформировалось соединение MoS_x, способствующее снижению коэффициента трения. Также высокие трибологические характеристики получены введением MoS_x в покрытия TiCN и TiAlN [44, 45].

Износостойкие покрытия, содержащие MoS₂, обычно осаждают магнетронным способом или, сочетая магнетронный с дуговым. Но MoS₂ пока распыляют магнетронным способом.

Износостойкие покрытия на основе Ti, TiN, TiCN, содержащие MoS₂, показали на свёрлах, концевых фрезах, пуансонах и других инструментах значительные преимущества перед такими же покрытиями без MoS₂.

5.3. Нитриды молибдена

5.3.1. Свойства вакуумно-дуговых покрытий на основе молибдена

Для машиностроения нитриды молибдена представляют большой интерес прежде всего в качестве покрытий на инструментах и деталях машин. В частности, высокие механические характеристики и хорошая адгезия к инструменту, а также химическая инертность по отношению к цветным металлам делают покрытия из нитрида молибдена особо привлекательными для промышленных предприятий, занимающихся обработкой цветных металлов.

Молибден и его PVD-покрытия, осаждённые в высоком вакууме, имеют объёмно-центрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую решётку α -Mo. Согласно [47] нитриды молибдена, осаждённые вакуумно-дуговым способом, могут быть в виде низкотемпературной фазы β -Mo₂N с тетрагональной решёткой ($a = 0,420$ нм, $c = 0,801$ нм, $a/c = 0,5243$), более высокотемпературной γ -Mo₂N с гранецентрированной решёткой ($a = 0,415 \dots 0,423$ нм), фаз ξ -MoN с кубической решёткой типа NaCl B1 ($a = 0,420 \dots 0,419$ нм) и δ -MoN с гексагональной решёткой ($a = 0,572$ нм, $c = 0,5608$ нм, $a/c = 0,9697$). Эти фазы соответствуют диаграмме состояний, приведенной на рис. 5.35.

При осаждении покрытий использовали молибден марки МЧВП (вес. %: 0,045 Ti; 0,01 Zr; 0,04 W, менее 0,001 - остальные). Осаждение производили на серийных установках «Булат-3» и «Булат-6» в диапазоне давлений азота 0,002...1 Па при токах дугового разряда 180 А и потенциалах подложки -25...-40 В. В отдельных экспериментах на подложку подавали потенциал -100 и -200 В. Измерения микротвердости покрытий производили с помощью микротвердомера ПМТ-3, при этом величину твердости выше 36 ГПа считали ошибкой.

Поверхность полученных покрытий во всем диапазоне давлений азота (0,01...1 Па) имеет ячеистый микрорельеф (рис 5.36). Количество макрочастиц на поверхности покрытий значительно меньше, чем на покрытиях TiN, а в объеме покрытий они замечены не были.

Структура покрытий столбчатая, как это было отмечено и ранее [48]. При давлении азота в камере менее 0,04 Па и температуре подложки 420 °С покрытие состоит из α -Mo с параметром решётки $a = 0,3152$ нм, с крупнокристаллической столбчатой структурой и микротвёрдостью 3,5...4 ГПа (рис. 5.37).

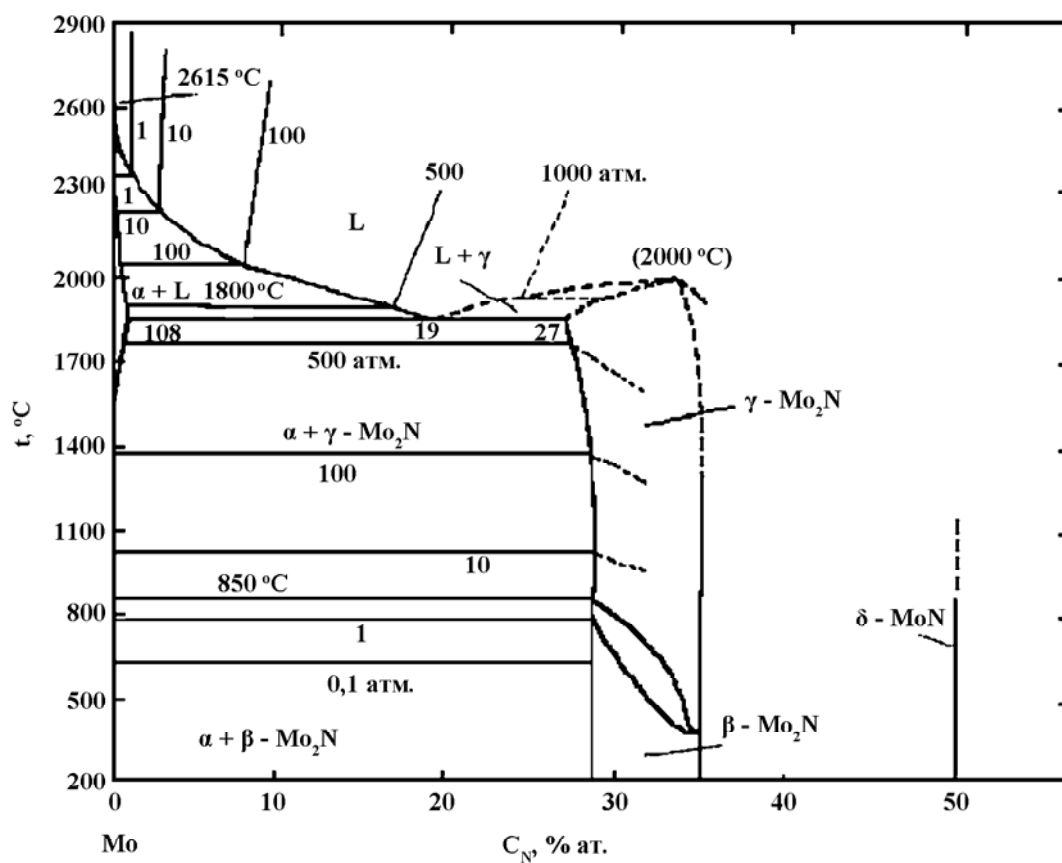


Рис. 5.35. Диаграмма состояния Mo-N [46]

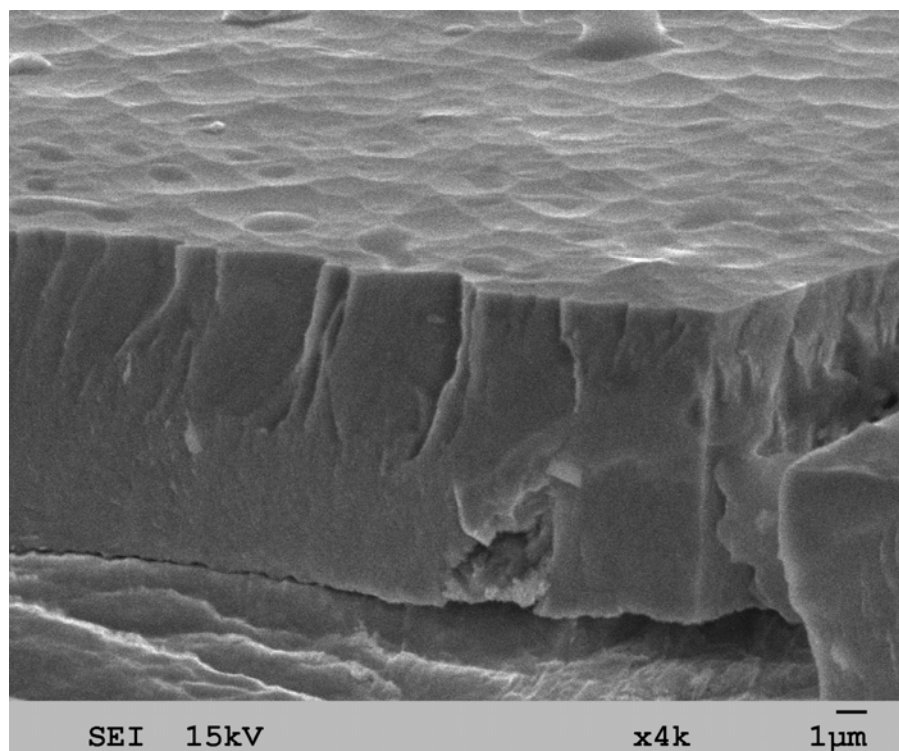


Рис. 5.36. Микрофрактограмма Mo-N-покрытия, подвергнутого хрупкому разрушению. Подложка – медная фольга 0,2 мм

С увеличением давления азота микротвёрдость конденсатов растёт, достигая 30...34 ГПа. При давлении около 0,04 Па в составе покрытия появляются следы фазы $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, содержание которой увеличивается по мере роста давления, достигая максимума в области давлений выше 0,4 Па (рис. 5.37). При дальнейшем увеличении давления твердость покрытий увеличивается незначительно, однако на их поверхности появляются самопроизвольные сколы (срывы), как правило, не достигающие подложки (рис. 5.38). Эти сколы обнаруживают нанослоистую структуру покрытий из нитрида молибдена, о которой было известно ранее [49]. Они появляются спустя некоторое время (15...30 мин.) после извлечения образцов из вакуумной камеры. Можно предположить, что причиной их появления является накопление атомов избыточного азота, не связанного с атомами молибдена, между отдельными слоями и при наличии высоких сжимающих напряжений в покрытии; происходит самопроизвольное его разрушение. Расположение этих сколов не связано с неровностями (царапинами) поверхности подложки. Количество этих сколов зависит от давления азота, его активации в процессе осаждения.

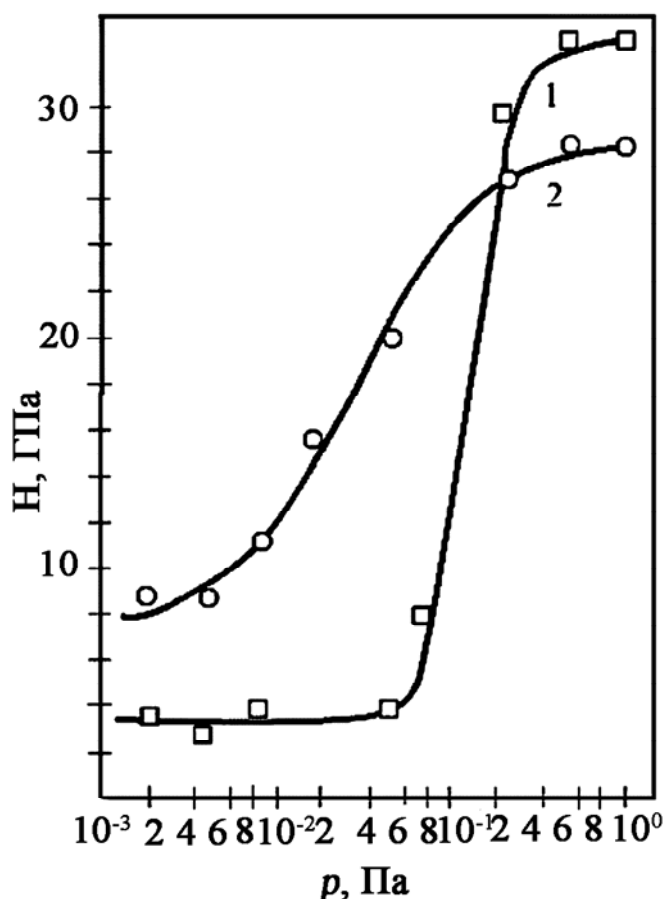


Рис. 5.37. Зависимость микротвёрдости покрытий от давления азота при температурах подложки: 420 °C (1) и 18 °C (2).

Испаряемый материал - молибден МЧВП; $I_0 = 180$ А, $U_n = -25$ В

Для дифракционной картины нитрида молибдена наблюдается высокий фон некогерентного рассеяния и сильное уширение (размытие) дифракционных линий как под малыми, так и большими углами отражения, что свидетельствует о значительных микроискажениях кристаллической решетки и высокой дисперсности конденсата. Блоки когерентного рассеяния имеют размер около 30 нм, микродеформации достигают 0,6 %. Высокая дисперсность и значительные микродеформации, по-видимому, обуславливают высокую твердость нитридного слоя.

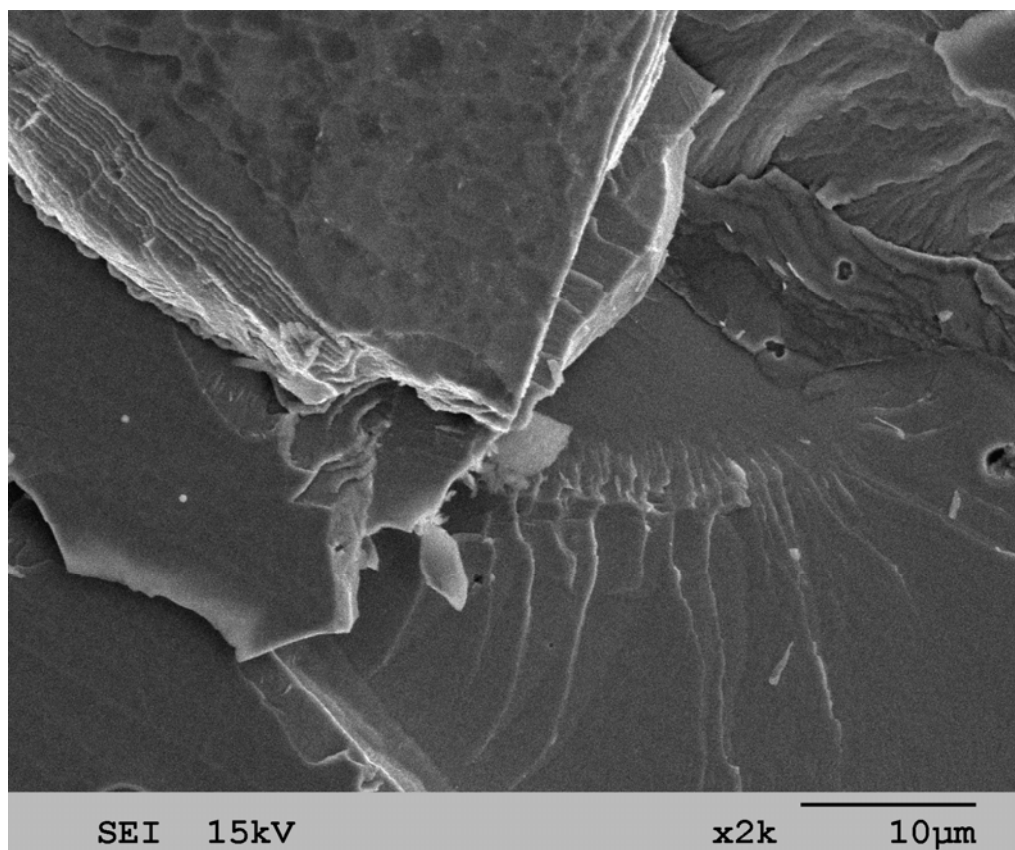


Рис. 5.38. Микрофотография самопроизвольного скола на покрытии нитрида молибдена

Диапазон изменений микротвёрдости конденсата, осаждённого при температуре 18 °С, меньше, чем при 420 °С (см. рис. 5.37). В области низких давлений микротвёрдость конденсата почти вдвое выше, чем при 420 °С. Максимальные значения микротвёрдости покрытия, осаждённого при температуре подложки 18 °С, несколько ниже, чем при 420 °С. Зависимость фазового состава покрытий от давления азота аналогична наблюдаемой для конденсатов, полученных при температуре 420 °С. Однако дифракционные максимумы, как правило, более уширены. Покрытия очень хрупки, наблюдаются самопроизвольные выкрашивания, срывы, сколы (см. рис 5.38).

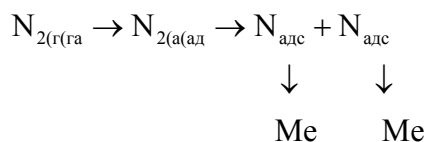
При потенциалах на подложке 100...150 В и повышении давления более 0,6 Па появляется смесь фаз γ -Mo₂N и δ -MoN, а при давлении более 1,0 Па и напряжении на подложке около 150 В покрытие состоит из δ -MoN [50]. Повышение давления сопровождается ростом микротвёрдости с 31 (при 0,4 Па) до 51 ГПа (при 1,9 Па). С ростом напряжения на подложке (150...350 В), а также температуры подложки микротвёрдость покрытий снижается на 15...20 %.

С повышением давления растёт плотность сорбированных атомов азота на поверхности конденсата, что затрудняет процессы миграции атомов молибдена на поверхности осаждающегося конденсата, т.е. приводит к увеличению искажений решётки и внутренних напряжений в плёнке. При этих же давлениях снижается скорость осаждения покрытий из-за рассеяния плазменного потока на газовой мишени.

Следовательно, задача увеличения скорости осаждения и снижения хрупкости покрытий при низких потенциалах подложки может быть решена путём снижения давления реакционного газа. Это, в свою очередь, требует активации процессов образования нитридов молибдена на поверхности конденсата.

С точки зрения механизма процесса азотирования при взаимодействии между атомами активного нитридообразующего металла (Ti, Zr, Cr, Ta и др.) и молекулами азота, последние диссоциируют на атомы под влиянием поля атома металла. В результате обмена валентными электронами образуются соединения. Для менее активных металлов, нитридообразующая способность которых слабее (Mo, Fe), такой механизм образования нитридов не реализуется.

Именно на предположении о том, что захват азота непрерывно осаждаемым молибденом происходит по механизму молекулярной адсорбции поверхностью роста конденсируемой фазы, ведется обсуждение процесса образования нитридных фаз в работе [51]. По мнению авторов, молекулы азота (N_{2(газ)}) вначале физически адсорбируются на фронте осаждения покрытия в виде нейтральных молекул (N_{2(адс)}), затем происходит их диссоциация [51] (на схеме не показано) и последующая хемосорбция атомов азота (N_{адс}) на атомах металла (Me):



Данная схема синтеза подходит для системы титан-азот. Однако в случае системы молибден-азот такой механизм химической реакции не происходит. Для того чтобы переход молекул азота был энергетически выгоден в диссоциативное хемосорбированное состояние по

вышеприведенной схеме, необходимо обеспечить выполнение соотношения [52]:

$$Q_c > \frac{1}{2} E_d ,$$

где Q_c – теплота хемосорбции; E_d – энергия диссоциации.

Молекула азота является наиболее прочной среди гомоатомных молекул. Энергия диссоциации N_2 на два атома азота $E_d = 941,6$ кДж/моль; теплота хемосорбции азота на молибдене $Q_c = 395$ кДж/моль, что меньше половины энергии диссоциации. Поэтому прямая реакция перехода молекул азота после физической адсорбции на фронте осаждения молибдена с последующей диссоциацией на атомы, которые затем хемосорбируются, невозможна без дополнительной активации.

При исследованиях методом спектрально-эмиссионной диагностики плазмы в совокупности с зондовыми методиками было показано, что с ростом давления реакционного газа происходит непрерывный рост концентрации молекулярных ионов и нейтральных атомов азота, причём концентрация обеих компонент в диапазоне давлений азота $p = 10^{-2} \dots 10^{-1}$ Па сопоставима по количеству в соотношении их долей в пропорции примерно один к одному (см. гл. 1).

Поэтому задача снижения давления газа может быть сведена к различным способам увеличения концентрации атомарного азота. Она может быть решена различными путями, в частности: возбуждением и ионизацией напускаемого азота в высоковольтном разряде; легированием испаряемого молибдена активными металлами, которые способствуют диссоциации молекул азота; использованием газовых смесей с азотом, содержащих газы, которые образуют в дуговом разряде непрочные химические соединения с азотом; применением магнитных полей, увеличивающих энергию электронов в разряде и таким образом повышающих вероятность диссоциации и ионизации молекул азота.

5.3.2. Влияние азота, активированного в газовом разряде

Влияние активации азота в газовом разряде на микротвёрдость покрытий молибдена было проверено с использованием вакуумно-дуговой установки «Булат-3».

Устройство (рис. 5.39) для возбуждения и частичной диссоциации молекул азота при напуске его в камеру представляет собой направленную в сторону подложки 1 диэлектрическую (кварцевую) трубку 2, соединённую с системой подачи газа – натекателем азота 4. На наружном конце трубки имеется электрод 5, связанный с высоковольтным источником постоянного тока 6. Другой электрод высоковольтного источника подключён к корпусу камеры. В такой системе при давлении, применяемом для осаждения покрытий

(0,01...0,1 Па), и напряжении 500...1000 В разряд не возникает. Однако он загорается при включении вакуумно-дугового испарителя 7; наличие плазмы в камере способствует поддержанию несамостоятельного тлеющего разряда в трубке и соответственно возбуждению молекул азота, их частичной диссоциации и ионизации.

На рис. 5.40 приведены кривые зависимости микротвёрдости покрытий, осажждённых испарением молибдена марки МЧВП при температуре 420 °С при напуске нейтральных молекул азота, а также азота, молекулы которого активированы и частично диссоциированы в тлеющем разряде.

Кривая 2 показывает, что при напуске активированного азота твердость покрытий начинает увеличиваться при давлении более 0,04 Па.

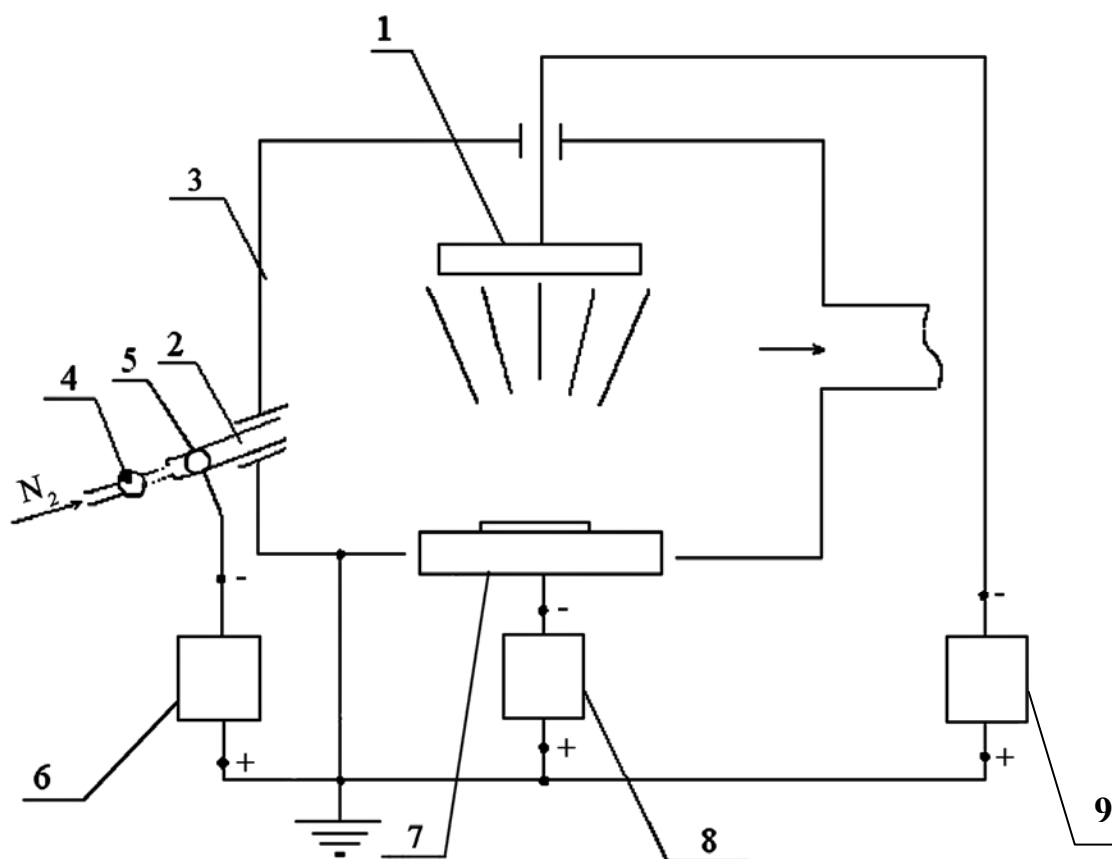


Рис. 5.39. Устройство для активации азота в тлеющем разряде:

- 1 – подложка; 2 – кварцевая трубка; 3 – вакуумная камера;
4 – натекатель азота; 5 – электрод; 6 – высоковольтный источник;
7 – вакуумно-дуговой испаритель; 8 – источник питания испарителя;
9 – источник питания подложки*

В области давлений ниже $0,04 \cdot 10^{-3}$ Па покрытие состоит из α -Mo; с повышением давления появляются следы Mo_2N , содержание которого достигает 100 % при давлениях выше 0,04 Па. Дифракционные линии высокотвёрдых покрытий сильно уширены как при малых, так и при больших углах отражения. Структура покрытий - мелкокристаллическая.

На рис. 5.41 показано электронно-микроскопическое изображение шлифа покрытия с микротвёрдостью 22 ГПа, состоящего из α -Mo. Видны, по-видимому, предвыделения нитридов, не обнаруживаемые рентгенографически.

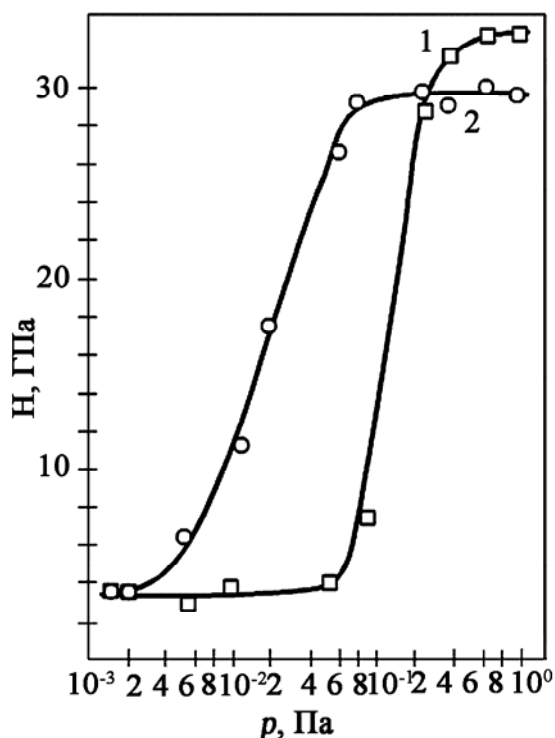


Рис. 5.40. Зависимость микротвёрдости покрытий от давления азота без возбуждения (1) и с возбуждением (2) в тлеющем разряде. Испаряемый материал - молибден МЧВП, $I_0 = 180$ А, $U_n = -25$ В, $T_n = 420$ °С

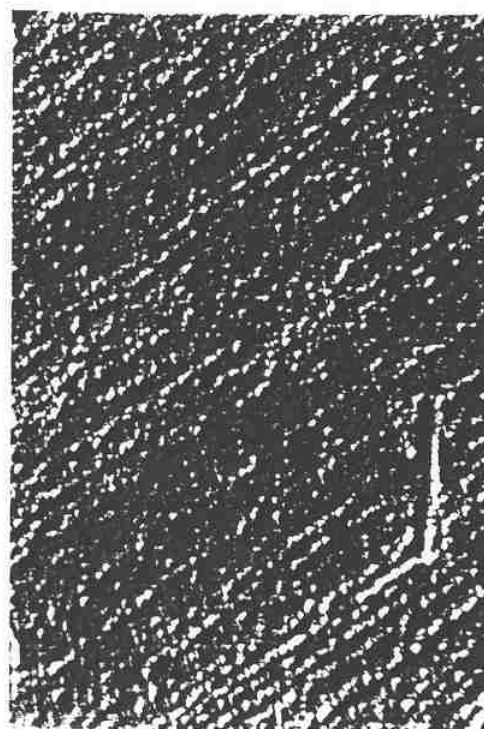


Рис. 5.41. Микроструктура покрытия молибдена, осаждённого в условиях активации азота тлеющим разрядом при давлении $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па ($\times 18000$)

5.3.3. Влияние активных металлов

Для стабилизации физико-механических свойств покрытий γ - Mo_2N были использованы легирующие примеси активных металлов Ti и Zr в молибденовом катоде [48]. Исследован молибденовый сплав, содержащий (вес. %) 0,13 Ti; 0,66 Zr; 0,06 W; < 0,001 Pb, Fe, Ni, Cr, Bi.

На рис. 5.42 приведены графики зависимости микротвёрдости покрытий от давления азота.

Наблюдается смещение кривых в сторону меньших давлений азота более чем на половину порядка по сравнению с результатами, полученными при испарении чистого молибдена. Покрытия, полученные при давлении азота менее 0,0266 Па, - однофазны (ОЦК-молибден).

В этом же диапазоне давлений изменение параметра кристаллической решётки связано с изменением микротвёрдости линейной зависимостью (рис. 5.43). Сопоставление изменений параметров кристаллической решётки и величины микроискажений ОЦК-молибдена и микротвёрдости покрытий, полученных в диапазоне давлений 0,01...0,0266 Па, свидетельствует о том, что увеличение микротвёрдости в однофазной области обусловлено образованием твёрдого раствора азота в молибдене и неравновесностью состояния материала, а также ростом микродеформаций решётки.

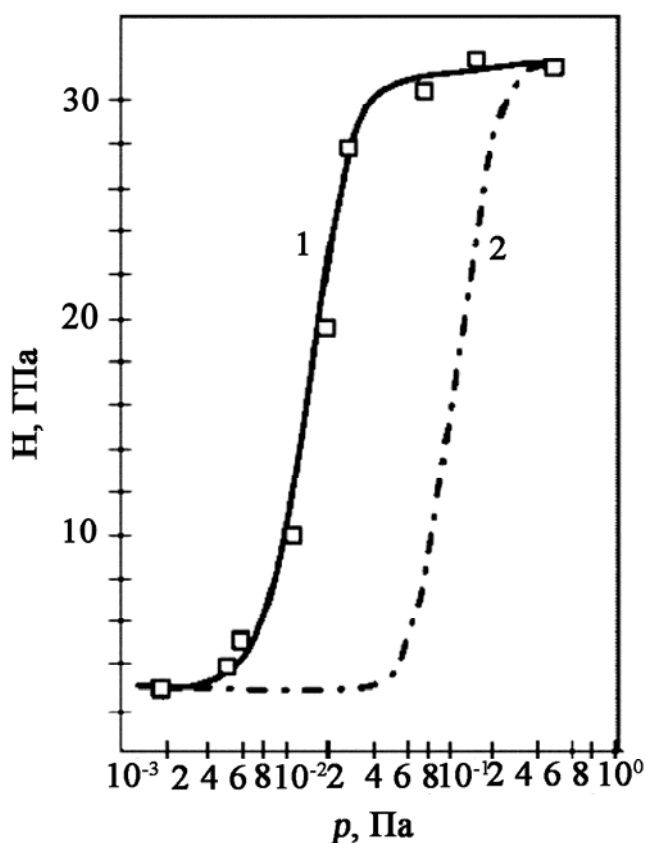


Рис. 5.42. Зависимость микротвёрдости покрытий, осажждённых испарением молибденового сплава, содержащего (вес. %) 0,13 Ti; 0,66 Zr; 0,06 W (1) и молибдена МЧВП (2). $I_0 = 180$ А, $U_n = 25$ В

Повышение микротвёрдости покрытия при постоянных значениях параметров и микроискажений кристаллической решётки молибдена обусловлено увеличением содержания второй фазы – нитридов молибдена. Постоянное значение параметра решётки $a = 0,3168$ нм соответствует двухфазному конденсату.

В диапазоне $0,012...0,0266$ ГПа покрытие состоит из α -Мо с твердостью $4,7...10$ ГПа. При давлениях $0,033...0,04$ ГПа в структуре покрытий наряду с молибденом появляется фаза γ -Mo₂N, соответственно растёт микротвёрдость. При $0,04$ ГПа образуется однофазное покрытие с микротвёрдостью $30...33$ ГПа и структурой γ -Mo₂N с параметром ГЦК-решётки $a = (0,4204 \pm 0,0005)$ нм, что превышает равновесное значение параметра решетки γ -Mo₂N, равное $0,4163$ нм.

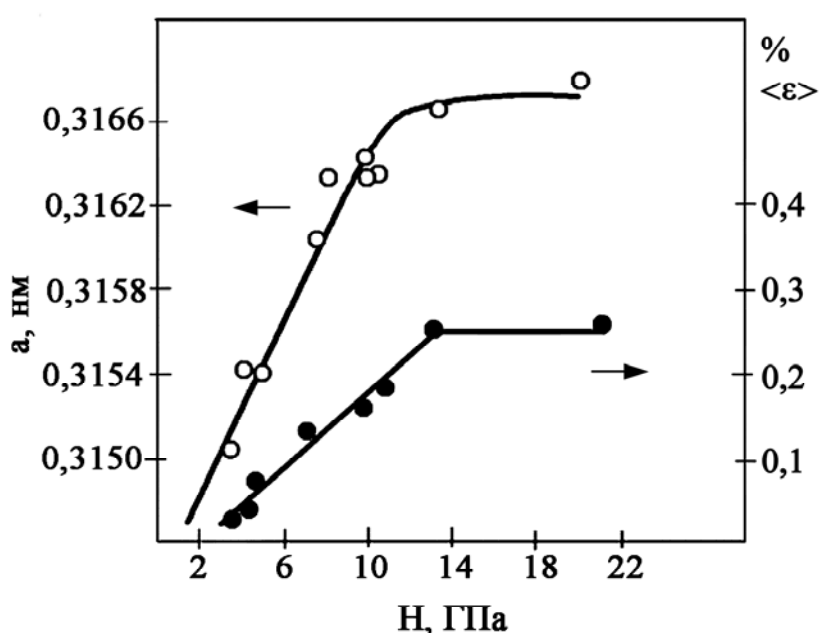


Рис. 5.43. Взаимозависимость параметра кристаллической решётки, микродеформаций и микротвёрдости покрытия

Покрытие обладает стабильными физико-механическими характеристиками. В частности, микротвёрдость образцов за 30 лет хранения при комнатной температуре изменилась с 31 до 29 ГПа, в то время как микротвёрдость покрытий, осаждённых на основе молибдена без присадок активных металлов, снижалась с 32 до 19 ГПа при хранении в таких же условиях в течение нескольких недель.

При напуске в вакуумную камеру воздуха в процессе испарения молибдена с присадками Ti и Zr характер образования фаз и микротвёрдость не изменились [53].

В результате отжига в вакууме при температуре 800°C в течение 120 ч микротвёрдость покрытий снижается с 29 до 18 ГПа (рис. 5.44).

Рентгенографически наблюдаются фазы Mo_3N и Mo . Последующая выдержка (200 ч) при этой же температуре снижала микротвёрдость до 12 ГПа, и покрытие представляло собой ОЦК-молибден.

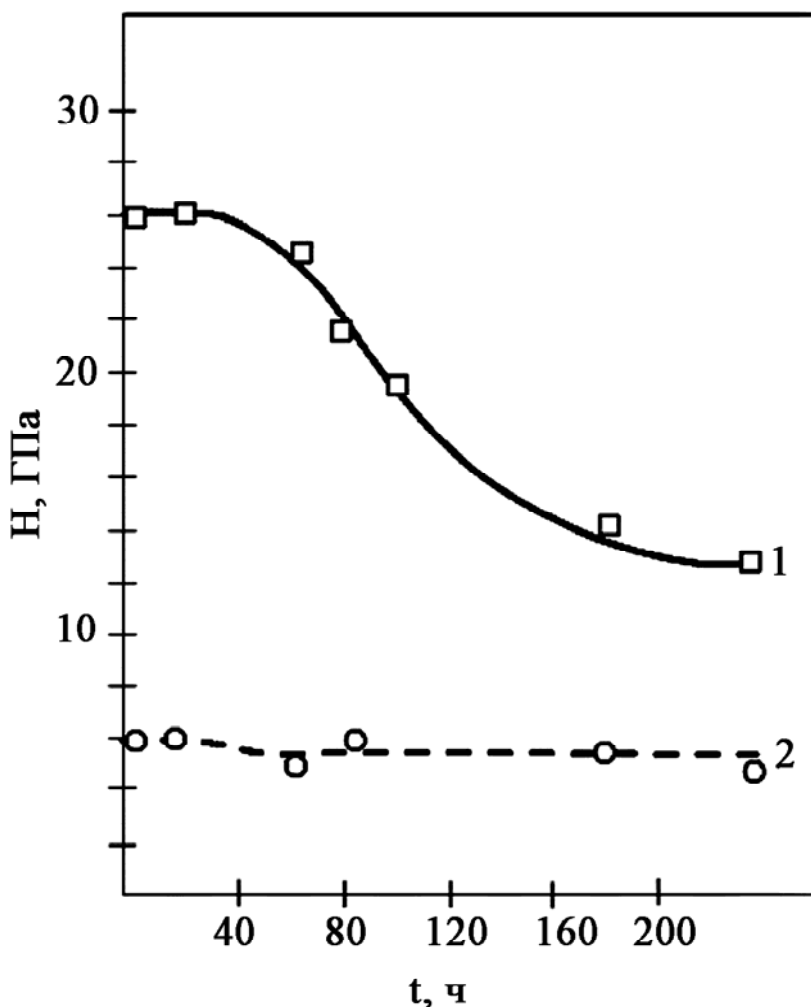


Рис. 5.44. Зависимость микротвёрдости покрытий из нитридов молибдена (1) и α -Мо (2) от времени отжига в вакууме при температуре 800 °C

5.3.4. Влияние магнитного поля

Наличие продольного магнитного поля в межэлектродном пространстве также приводит к активизации плазмохимических процессов синтеза нитридов молибдена. В магнитном поле длина пути и энергия электронов, движущихся вдоль магнитных силовых линий по спиральным траекториям, существенно увеличиваются, что приводит к дополнительному возбуждению молекул азота электронным ударом, увеличению концентрации атомарного азота и, таким образом, облегчает условия образования нитридов молибдена на поверхности подложки.

Напряженность магнитного поля в межэлектродном пространстве 50...75 Э достаточна для смещения реакции синтеза нитрида молибдена в сторону меньших давлений азота почти на половину порядка [54].

5.3.5. Трибологические свойства нитридов молибдена

Высокая твёрдость и низкий коэффициент трения нитридов молибдена [55] определяют их высокие трибологические свойства. При нормальных условиях трения в тончайших (ангстремных) слоях (на микронеровностях) трущихся поверхностей возникают температуры выше 1000 °С. При этих температурах нитрид молибдена превращается в ОЦК-молибден, его микротвёрдость становится равной 11...12 ГПа. При трении сглаживаются микронеровности на поверхности покрытия, молибден окисляется кислородом воздуха, образуются вторичные структуры, устойчивые к абразивному и адгезионному износу. Коэффициент трения снижается также благодаря смазывающему действию окислов молибдена, образующихся за счёт кислорода из воздуха.

Коэффициент трения вакуумно-дуговых покрытий из нитридов молибдена (контртело – окись алюминия) составляет при нормальной нагрузке 7 Н - 0,2; при нагрузке 11 Н – 0,4 (для сравнения TiN – 0,7...0,8) [55], что может говорить об интенсификации распада Mo_2N при повышении температуры в поверхностном слое в связи с увеличением нагрузки. Исследования авторов показали, что нанесение на режущие инструменты из быстрорежущих сталей и твёрдых сплавов покрытий Mo_2N с микротвёрдостью 30 ГПа, полученных испарением чистого молибдена при потенциале на подложке 25 В, практически не увеличило их стойкость при резании сталей.

В то же время покрытия, осаждённые с использованием молибденового катода, содержащего (вес. %) 0,13 Ti; 0,66 Zr; 0,06 W, показали высокие трибологические характеристики.

Испытания на машине трения 77МТ при удельной нагрузке 40 МПа с использованием в качестве контртела закалённой стали ШХ-15 в условиях с ограниченной смазкой (смазка солидолом через каждые 3,5 ч) в течение 210 ч показали, что износ покрытий Mo_2N был в 10 раз меньше по сравнению с образцами из сталей, подвергнутых нитроцементации, при тех же условиях испытаний. При этом износ контртела был в 5 раз меньше в условиях этих же испытаний [56]. Пластичность многослойных покрытий Mo-Mo₂N, полученных путём периодического изменения давления азота в процессе осаждения (толщина отдельных слоёв - около 1 мкм), оказалась значительно больше, чем таковая для монослойных Mo_2N и покрытий, полученных различными видами химико-термической обработки. Износостойкость многослойных и монослойных покрытий оказалась одного порядка [56].

Стендовые испытания мощного дизеля, на жаровые (первые) поршневые кольца которого были нанесены покрытия Mo_2N с легирующими присадками Ti и Zr, показали снижение износа в 10 раз по сравнению с покрытиями из гальванического хрома. Износ цилиндров двигателя из азотированной стали 38ХМЮА также снизился в 10 раз [57].

Эти же покрытия в производственных условиях на отрезных резцах из быстрорежущей стали Р6М5 при обработке стали ШХ-15 показали увеличение их стойкости в 5...6 раз, что позволило сократить расход этих инструментов более чем вдвое и повысить производительность оборудования на 30 %. Очень эффективными эти покрытия оказались при резании труднообрабатываемых сталей и сплавов, где покрытия TiN не обеспечивали удовлетворительных результатов. Все покрытия из нитридов молибдена, результаты испытаний которых приведены в [58, 59], были осаждены в ХФТИ с использованием молибденовых катодов, легированных Ti и Zr.

Таким образом, максимальной стойкостью к износу в условиях трения как со смазкой, так и без нее, обладают покрытия Mo_2N , полученные испарением молибденового сплава, содержащего Ti и/или Zr в количестве 0,5...1 вес. %. Увеличение содержания этих металлов (до 6 вес. %) снижает износостойкость нитридных покрытий [60].

5.3.6. Покрытия Mo (SN)

Износостойкие покрытия, содержащие MoS_2 , обычно осаждают магнетронным способом или магнетронным в сочетании с дуговым; MoS_2 распыляют в основном магнетронным способом.

Представляется перспективным использовать в одном покрытии равномерно распределённые по объёму нитрид и дисульфид молибдена. В таком случае дисульфид молибдена будет защищён от влажного воздуха нитридом, который обладает высокой твёрдостью, износостойкостью и мало изнашивает контртело. Такие покрытия можно осаждать путём вакуумно-дугового испарения молибдена в присутствии смеси сероводорода и азота [41].

Нанесение покрытий производили с использованием серийной вакуумно-дуговой установки «Булат-3». Испаряемые материалы: молибден чистой вакуумной плавки марки МЧВП и молибденовый сплав ВМ-2А (0,13 Ti; 0,66 Zr; 0,06 W). В качестве подложки использовались пластины из нержавеющей стали Х18Н9Т и ковара. Температура подложки (420 °С) контролировалась хромель-алюмелевой микротермопарой с погрешностью ± 5 °С. Осаждение покрытий производили в газовой атмосфере азота, сероводорода и различных их сочетаниях в диапазоне давлений

$1 \cdot 10^{-3} \dots 1$ Па. Состав газа контролировали масс-спектрометром ИПДО-2. Перед конденсацией поверхность подложки подвергалась очистке бомбардировкой ионами молибдена при напряжении 1,1 кВ, токе дуги 130 А и давлении в камере $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 3 мин. Осаждение покрытия производили со скоростью 5 нм/с при напряжении на подложке -25 В и токе дуги 180 А.

В случае использования газовой смеси азота с сероводородом график зависимости микротвёрдости от давления в камере смещается в сторону меньших величин по сравнению с чистым азотом (рис. 5.45). Например, при давлении $6,65 \cdot 10^{-2}$ Па и содержании сероводорода 10...50 % покрытия обладают высокой микротвёрдостью и повышенным содержанием азота (табл. 5.1, рис. 5.46). Покрытие представляет собой однофазный γ - Mo_2N с микротвёрдостью 30...36 ГПа.

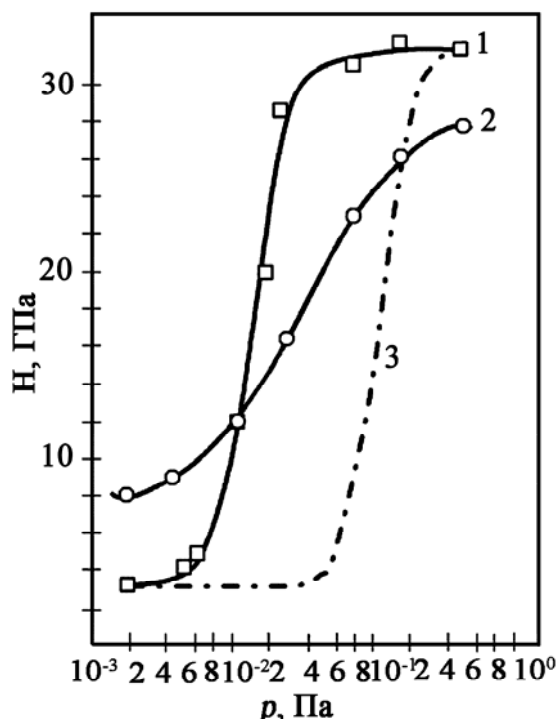


Рис. 5.45. Зависимость микротвёрдости покрытий, полученных при испарении молибдена МЧВП, от давления газовой смеси (50 % H_2S + 50 % N_2) при температурах подложки 420 °C (1), 18 °C (2) и от давления азота при 420 °C (3)

Снижение давления в камере в процессе осаждения приводит к появлению наряду с γ - Mo_2N фазы α -Mo. При дальнейшем снижении давления количество α -Mo увеличивается, что сопровождается снижением микротвёрдости. При микротвёрдости 5...10 ГПа покрытие полностью состоит из α -Mo.

Зависимость фазового состава покрытий, осаждённых при температуре 18 °C, от давления реакционного газа аналогична наблюдаемой для конденсатов, полученных при температуре 420 °C,

однако дифракционные линии, как правило, более уширены и размыты. Покрытия чрезвычайно хрупки, наблюдаются самопроизвольные срывы, сколы, выкрашивания, происходящие главным образом в объеме плёнки и не связанные с её границей с подложкой. Содержание азота и серы в них ниже, чем в покрытиях, осаждённых при температуре 420 °С (см. табл. 5.1).

Как видно из рис. 5.46 и табл. 5.1, с увеличением содержания сероводорода сорбция азота сначала возрастает, несмотря на уменьшение его парциального давления, а затем снижается. Рентгенограммы показывают значительное уширение дифракционных пиков для всех высокотвёрдых конденсатов. Ширина линий уменьшается по мере снижения значений микротвёрдости.

5.1. Содержание азота и серы в покрытии и его значение микротвёрдости (H_{100}) при давлении газовой смеси 0,266 Па

Содержание H_2S в смеси, об. %	Температура подложки, °С					
	420			18		
	H_{100} , ГПа	Хим. состав		H_{100} , ГПа	Хим. состав	
		N_2 , мас. %	S , мас. %		N_2 , мас. %	S , мас. %
3	34,0	5,4	0,05	29	3,2	0,07
25	36,0	6,8	0,07	26,5	4,5	0,1
50	35,0	6,8	0,4	13,7	2,5	0,2
75	15,0	3,1	5,8	9,6	1,2	0,8

Микроструктура покрытий, осаждённых в чистом сероводороде, представляет собой мелкокристаллическую основу, содержащую выделения второй фазы. Рентгенограммы покрытий, полученных в условиях охлаждаемой подложки, свидетельствуют о том, что материал состоит из мелкодисперсной, сильно напряжённой фазы α -Мо и фазы Мо(S, N). В конденсатах, полученных при температуре 420 °С, содержание этой фазы больше.

Исследование устойчивости нитридных слоёв с сернистыми соединениями проводили путём вакуумного отжига в течение 2 ч при температурах 400...1100 °С. При отжиге до 1000 °С сохраняются структура Mo_2N и микротвёрдость конденсатов на уровне до 23 ГПа. При нагреве до 1100 °С наблюдается резкое снижение микротвёрдости до 7,4 ГПа, а рентгенограммы фиксируют только молибден.

Микротвёрдость и фазовый состав конденсатов, осаждённых путём испарения сплава ВМ-2А как при 420 °С, так и при 18 °С, ведут себя аналогично молибдену МЧВП. После выдержки при комнатной температуре в течение 25 лет эти параметры в пределах точности измерений не изменились. Также не наблюдается изменения ширины дифракционных линий.

Конденсаты, полученные с использованием смеси азота с сероводородом (50 % N_2) при давлении $6,65 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре $420^\circ C$, имеют высокую микротвёрдость, напряжённую мелкокристаллическую структуру и высокое содержание нитридов молибдена, фазы $Mo(S, N)$, в то время как покрытия, осаждённые при тех же условиях в азоте, обладают микротвёрдостью $3,5 \dots 4$ ГПа и крупнокристаллической структурой α -Mo (см. рис. 5.44 и 5.45).

Влияние сероводорода обусловлено его высокой химической активностью. Механизм этого влияния можно представить в виде системы уравнений химических реакций:

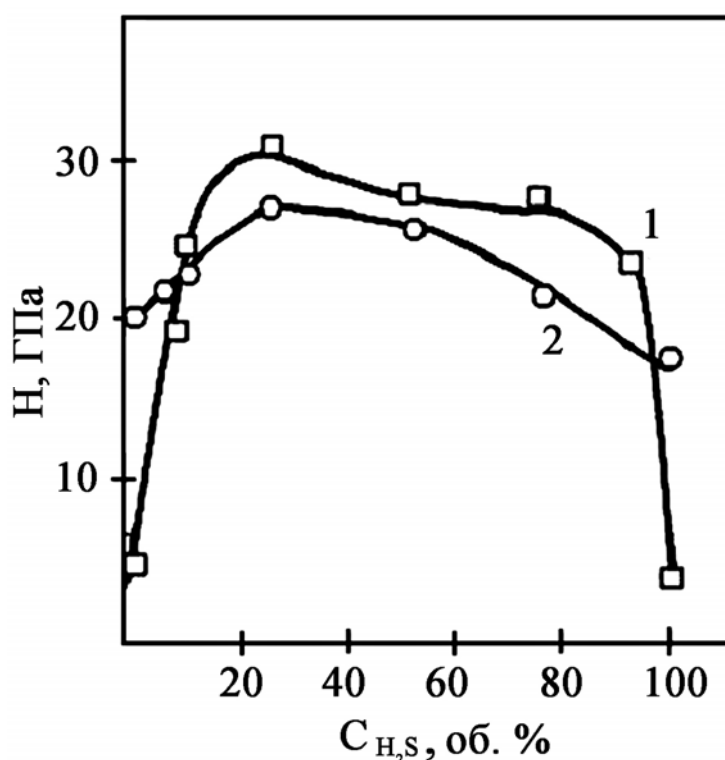
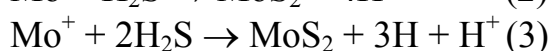
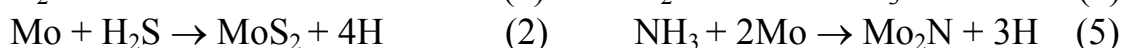
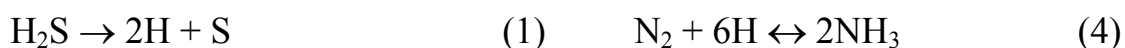


Рис. 5.46. Зависимость микротвёрдости конденсатов молибдена от содержания сероводорода в реакционной газовой смеси при температуре подложки $420^\circ C$ (1) и $18^\circ C$ (2). $I_0 = 180$ А, $p = 6,65 \cdot 10^{-2}$ Па

Бомбардировка осаждающегося покрытия ионами молибдена (> 100 эВ), а также повышенная температура в зоне конденсации способствуют диссоциации сероводорода на атомарный водород и серу (реакция 1) и его взаимодействию с молибденом (реакция 2). Водород в момент выделения (реакции 2, 3) находится в активном атомарном состоянии, поэтому становится возможным образование аммиака (реакция 4). Аммиак взаимодействует с молибденом (реакция 5), при

этом также выделяется водород. Водород далее взаимодействует с азотом, образуя новое количество аммиака, необходимое для нитридации молибдена. Аммиак, образующийся на подложке, быстро диссоциирует под влиянием нагрева, и атомарный азот, образующийся при этом, успевает вступить в реакцию с молибденом, так как аммиак образуется на поверхности, а не вводится извне в вакуумную камеру. Покрывтия обогащаются серой (реакции 1, 2, 3), которая растворяется в молибдене (растворимость серы в молибдене составляет 0,5 мас. % [61]), а также может содержаться в виде соединения MoS_2 (реакции 2, 3). Температура подложки неоднозначно влияет на обогащение покрытия серой.

С одной стороны, повышение температуры, способствуя протеканию реакций (1, 2, 3), увеличивает содержание серы; с другой стороны, в результате реиспарения содержание серы может уменьшаться. Учитывая вышесказанное и результаты экспериментов, особенно увеличение сорбции азота при снижении его парциального давления, можно сделать вывод о том, что присутствие сероводорода в азоте, напускаемом в вакуумную камеру при вакуумно-дуговом испарении молибдена, активизирует процесс образования его нитрида в осаждающихся покрытиях. Количество серы в покрытиях зависит от содержания сероводорода в газовой смеси, давления реакционного газа, температуры подложки и может достигать нескольких процентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 236 с.
2. S. Schonjahn, L.A. Donohue, D.W. Levis, W.-D. Munz, R.D. Twesten, I. Petrov. Enhanced adhesion through local epitaxy of transition-metal nitride coatings on ferritic steel promoted by metal ion etching in a combined cathodic arc/unbalanced magnetron deposition system // Journal of Vacuum Science Technology. 2000, v. A 18(4), p. 1718 – 1723.
3. В.В. Кунченко, А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов. Структура и свойства эрозионно-стойких вакуумно-дуговых покрытий на основе нитридов титана // Научные ведомости (Россия). Серия «Физика». 2001, № 2(15), с. 21 – 25.
4. Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов, И.М. Неклюдов. О формировании микро-, нанослойных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения // Физическая инженерия поверхности. 2005, т. 2, № 1, с. 102 – 108.
5. W.-D. Munz, D. Schulze, F.J. Hauzer. A new method for hard coatings: ABSTM (arc bond sputtering) // Surface and Coatings Technology. 1992, v. 50, p. 169 – 178.

6. А.А. Андреев, С.Н. Григорьев. Износостойкие вакуумно-плазменные покрытия на основе титана в инструментальном производстве // Станки и инструмент. 2006, № 2, с. 19 – 24.
7. S. PalDey, S.C. Deevi. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: A review // Materials Science and Engineering. 2003, v. A342, p. 58 – 79.
8. S. Sambasian and W.T. Petuskey. Phase chemistry in the Ti-Si-N system: Thermochemical review with phase stability diagrams // Journal of Materials Research. 1994, v. 9, N 9 p. 2362 – 2369.
9. J.-E. Sundgren. Structure and properties of TiN coatings // Thin Solid Films. 1985, v.128, p. 21 – 44.
10. J.R. Roos, J.P. Selis, E. Vancoille, H. Veltrop, S. Boelens, F. Jungblut, J. Ebberink, H. Homberg. Interrelationship between processing coating properties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (TiAl)N and (TiNb)N coatings // Thin Solid Films. 1990, v. 193/194, p. 547 – 556.
11. А.А. Андреев, И.В. Гаврилко, И.И. Кунченко, В.В. Локошко, Л.И. Сопрыкин. Исследование некоторых свойств конденсатов Ti – N₂, Zr – N₂, полученных осаждением плазменных потоков в вакууме (способ КИБ) // Физика и химия обработки материалов. 1980, № 3, с. 64 – 67.
12. И.И. Аксёнов, Ю.Н. Антуфьев, В.Г. Брень, Н.П. Дикий, Е.Е. Кудрявцева, В.В. Кунченко, В.А. Осипов, Л.И. Сопрыкин, В.Г. Падалка, В.М. Хороших. Влияние давления газа в реакционном объёме на процесс синтеза нитридов при конденсации плазмы металлов // Химия высоких энергий. 1986, т. 20, № 1, с. 82 – 86.
13. T. Ikeda, H. Satoh. Phase formation and characterisation of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method // Thin Solid Films. 1991, v. 195, p. 99 – 110.
14. J.A. Sue. Development of arc evaporation of non-stoichiometric titanium nitride coatings // Surface and Coatings Technology. 1993, v. 61, p. 115 – 120.
15. L.A. Dobrzanski, M. Adamiak. Structure and properties of the TiN and Ti(CN) coatings deposited in the PVD process on the high-speed steels // Journal of Materials Processing Technology. 2003, v. 133, p. 50 – 62.
16. R.L. Boxman, V.N. Zhitomirsky, I. Grinberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, B.Z. Weiss. Structure and properties of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb // Surface and Coatings Technology. 2000, 125, p. 257 – 262.
17. H. Ljungcrantz, L. Hultman and J.-E. Sundgren. Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films // J. Appl. Phys.. 1995, v. 78 (2), p. 832 – 837.
18. M. Bromark, M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Hogmark. Wear of Ti/TiN multilayer coatings // Surface and Coatings Technology. 1997, v. 90, p. 217 – 223.

19. Andre Anders. Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition. John Wiley & Sons, inc, 2000.
20. S.H.N. Lim, D.G. McCulloch, M.M.M. Bilek, D.R. McKensie. Minimisation of intrinsic stress in titanium nitride using a cathodic arc with plasma immersion ion implantation // Surface and Coatings Technology. 2003, v. 174-175, p. 76 – 80.
21. S. Luridiana, A. Miotello. Spectrofotometric study of oxide growth on arc evaporated TiN and ZrN coatings during hot air oxidation tests // Thin Solid Films. 1996, v. 290 – 291, p. 289 – 293.
22. E. Torok, J. Perry, L. Chollet, W.-D. Sproul. Young's modulus of TiN, TiC, ZrN and HfN // Thin Solid Films. 1987, v. 153, p. 37 – 43.
23. R. Bertonecello, A. Casagrande, M. Casarin, A. Glisenti, E. Lanzoni, I. Mirengi, E. Tondello. TiN, TiC and Ti(C,N) film characterisation and its relationship to tribological behaviour // Surface and Interface Analysis. 1992, v. 18, p. 525 – 531.
24. T. Polcar, T. Kubart, R. Novak, L. Kopecky, P. Siroky. Comparison of tribological behaviour of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures // Surface and Coatings Technology. 2005, v. 193, p. 192 – 199.
25. E. Pfluger, A. Schroer, P. Voumard, L. Donohue, W.-D. Munz. Influence of incorporation of Cr and Y on the wear performance of TiAlN coatings at elevated temperatures // Surface and Coatings Technology. 1999, v. 115, p. 17 – 23.
26. R.L. Hatschek. Coatings: revolution in HSS tools // American Mashinist. March 1983, Special report 752, p. 129 – 144.
27. V.V. Lyubimov, A.A. Voevodin, A.L. Yerokhin, Y.S. Timofeev, I.K. Arkhipov. Development and testing of multilayer physically vapour deposited coatings for piston rings // Surface and Coatings Technology. 1992, v. 52, p. 145 – 151.
28. X. Холлек. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справочник. М.: «Металлургия», 1988.
29. В.В. Кунченко, А.А. Андреев. Карбонитриды титана, полученные вакуумно-дуговым осаждением // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2001, № 2, с. 116 – 120.
30. Da-Yung Wang, Yen-WayLi, Chi-Long Chang, Wei-Yu Ho. Deposition of high (Ti,Al)N hard coatings by vacuum arc evaporation process // Surface and Coatings Technology. 1999, v. 114, p. 109 – 113.
31. Y. Tanaka, T.M. Gur, M. Kelly, S.B Hagstrom, T. Ikeda, K. Wakihiro, h. Satoh. Properties of (Ti_{1-x}Al_x)N coatings for cutting tools prepared by the cathodic arc ion plating method // J. Vac. Sci. Techn.. 1992, v. A 10(4), p. 1749 – 1756.

32. M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi. Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 1999, v. 339, p. 203 – 208.
33. L.A. Donohue, I.J. Smith, W.-D. Munz, I. Petrov, J.E. Greene. Microstructure and oxidation-resistance of $Ti_{1-x-y-z}Al_xCr_yY_zN$ layers grown by combined steered-arc/unbalanced-magnetron-sputter deposition // *Surface and Coatings Technology*. 1997, v. 94-95, p. 226 – 231.
34. I.J. Smith, W.-D. Munz, L.A. Donohue, I. Petrov, J.E. Greene. Improved $Ti_{1-x}Al_xN$ PVD coatings for dry high speed cutting operations // *Surface Engineering*. 1998, v. 14, N 1, p. 37 – 41.
35. Kee-Sun Lee, Sung-Man Seo, Kee-Ahn Lee. Oxidation behaviors of TiAl(La)N coatings deposited by ion plating // *Scripta Materialia*. 2005, v. 52, p. 445 – 448.
36. J.P. Celis, J.R. Roos, E. Vancoille, S. Boelens, J. Ebberink. Ternary (Ti,Al)N and (Ti,Nb)N coatings produced by steered arc ion plating // *Metal Finishing*. 1993, p. 19 – 22.
37. C. Donnet, Th. Le Mogne, J.M. Martin. Superlow friction of oxygen-free MoS_2 coatings in ultrahigh vacuum // *Surface and Coatings Technology*. 1993, v. 62, p. 406 – 411.
38. M. Suzuki. Tribological performance of a sputtered MoS_2 film in air, air, N_2 , O_2 and H_2O environments at pressures from 10^{-5} Pa to 10^5 Pa // *Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers*. 2001, v. 57, N 1, p. 23 – 29.
39. T. Kubart, T. Polcar, L. Kopecky, R. Novak, D. Novakova. Temperature dependence of tribological properties of MoS_2 and $MoSe_2$ coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2005, v. 193, p. 230 – 233.
40. S. Carrera, O. Salas, J.J. Moore, A. Woolverton, E. Sutter. Performance of $CrN/MoS_2(Ti)$ coatings for high wear low friction applications // *Surface and Coatings Technology*. 2003, v. 167, p. 25 – 32.
41. А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов, Т.В. Кострица, А.А. Романов. Формирование вакуумно-дуговых нитридных покрытий на основе молибдена, содержащих серу // *Физическая инженерия поверхности*. 2004, т. 1, № 3-4, с. 300 – 304.
42. V. Bellido-Gonsales, A.H.S. Jones, J. Hampshire, T.E. Allen, J. Witts, D.G. Teer, K.J. Ma, D. Upton. Tribological behaviour of high performance MoS_2 coatings produced by magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 1997, v. 97, p. 687 – 693.
43. R. Goller, P. Torri, M.A. Baker, R. Gilmore, W. Gissler. The deposition of low-friction $TiN-MoS_x$ hard coatings by a combined arc evaporation and magnetron sputter process // *Surface and Coatings Technology*. 1999. v. 120 – 121, p. 453 – 457.
44. N.M. Renevier, N. Lobiondo, V.C. Fox, D.G. Teer, J. Hampshire. Performance of MoS_2 /metal composite coatings used for dry machining and other

industrial applications // Surface and Coatings Technology. 2000, v. 123, p. 84 – 91.

45. N.M. Renevier, J. Hampshire, V.C. Fox, J. Witts, T. Allen, D.G. Teer. Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS₂-based coatings // Surface and Coatings Technology. 2001, v. 142-144, p. 67 – 77.

46. H. Jehn, P. Ettmayer. The Molybdenum – nitrogen phase diagram // J. Less – Common Metals. 1978, v. 58, p. 85-98.

47. A.J. Perry, A.W. Baouchi, J.H. Petersen, S.D. Posder. Crystal structure of molybdenum nitride films made by reactive cathodic arc evaporation // Surface and Coating Technology. 1992, v. 54/55, p. 261 – 265.

48. И.И. Аксёнов, А.А. Андреев, В.Г. Брень, и др. Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // Украинский физический журнал. 1979, т. 24, № 4, с. 515-525.

49. А.А. Андреев, В.Г. Брень, А.Т. Калинин, В.В. Кунченко и др. О плазменном нанесении покрытий на упрочняемую сталь с низкой температурой отпуска // Защита металлов. 1978, т. XIV, № 5, с. 551-557.

50. M.K. Kazmanli, M. Urgan, A.F. Cakir. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo – N coatings produced by cathodic arc PVD // Surface and Coatings Technology. 2003, v.167, p. 77 – 82.

51. В.А. Барвинок, В.И. Богданович, Б.С. Митин, Г.В. Бобров, Г.З. Брунова. Закономерности формирования покрытий в вакууме // Физика и химия обработки материалов. 1986, № 5, с. 92-97.

52. В.С. Коган, А.А. Сокол, В.М. Шулаев. Влияние вакуумных условий на формирование структуры конденсатов. I. Взаимодействие активных газов с металлическими пленками: Обзор. М.: ЦНИИатоминформ, 1987.

53. А.А. Андреев, Л.В. Булатова, А.С. Булатов, Т.В. Кострица, А.А. Романов. Структура высокотвёрдых покрытий на основе молибдена, полученных при конденсации плазмы вакуумно-дугового разряда // Металловедение и термическая обработка металлов. 1981, № 5, с. 33 – 35.

54. И.И. Аксенов, Ю.П. Антуфьев, В.Г. Брень и др. Влияние замагниченности электронов плазмы вакуумной дуги на кинетику реакций синтеза нитридсодержащих покрытий // ЖТФ. 1981, т. 51, в. 2, с. 303-309.

55. M. Urgan, O.L. Eryilmaz, A.F. Cakir, E.S. Kauali, B. Nilufer, Y. Isik. Characterisation of molybdenum nitride coatings produced by arc-PVD technique // Surface and Coatings Technology. 1997, v.94 – 95, p. 501 – 506.

56. С.С. Исхаков, Т.А. Ходакова, В.Г. Лаптева, А.А. Андреев, И.В. Гаврилко. Новый метод упрочнения трущихся деталей // Тракторы и сельхозмашины. 1978, № 6, с 37 – 39.
57. А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов, В.В. Кунченко. Покрытия для поршневых колец // Тяжёлое машиностроение. 1999, № 2, с. 9.
58. А.С. Верещака, И.П. Третьяков. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: «Машиностроение», 1986, 192 с.
59. А.С. Верещака. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. М.: «Машиностроение», 1993, 336 с.
60. В.Г. Брень, В.В. Кунченко, В.В. Локошко и др. Износостойкие нитридсодержащие покрытия на основе сплавов молибдена, полученные методом КИБ // Защита металлов. 1981, т. XVII, № 3, с. 284-289.
61. А.Н. Зеликман. Молибден. М.: «Металлургия», 1970, 440 с.

Глава 6

КОМБИНИРОВАННАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ

6.1. Введение

В истории металловедения и термической обработки можно выделить начало 60-х годов прошлого столетия как границу перехода от объемных методов модификации свойств металлических изделий к поверхностным. Тогда же возникло и новое направление в обработке металлических сплавов – инженерия поверхности. Возникновение этого направления связано во многом с необходимостью более экономного расходования энергетических и материальных ресурсов. Практически все критерии работоспособности определяются свойствами поверхностных слоев - именно они должны совершенствоваться прежде всего. Действительно, все детали изнашиваются по поверхности, усталостные трещины образуются от поверхности, термостойкость в первую очередь касается поверхности. Применение специальных методов обработки поверхности, вызывающих значительные сжимающие напряжения на поверхности, способно повысить и прочностные характеристики деталей машин.

Для режущего инструмента, зубчатых колес, а также пар трения, работающих при значительных напряжениях на поверхности, существенным является не только, а в некоторых случаях - даже не столько высокая твердость поверхностного слоя, сколько пластичность. Хрупкий инструмент не работоспособен при динамических нагрузках, а они неизбежны в реальных процессах резания; отсутствие пластичности у корня зуба приводит к поломке зубчатых колес, а скалывание частичек высокой твердости с поверхности, подвергающейся значительным контактными напряжениям, - по существу это процесс образования абразивов, которые интенсивно разрушают поверхность детали.

Как упоминалось выше, разработан целый ряд твёрдых керамических покрытий, устойчивых к различным видам износа (абразивного, адгезионного, окислительного, усталостного, пылевой и кавитационной эрозии). Они имеют высокую твёрдость (20...30 ГПа и более) и более низкие коэффициенты трения, чем стали. Однако все эти покрытия, обладающие отличными эксплуатационными характеристиками, интенсивно разрушаются при пластической деформации основы под действием высокой нагрузки. Установлено [1], что в большинстве случаев разрушение системы покрытие-подложка начинается с пластической деформации подложки вблизи границы раздела, когда эта система подвергается сравнительно высокому нагружению. Таким образом, сопротивление нагрузке в системе покрытие-подложка зависит и от свойств подложки. Твёрдые керамические покрытия обычно имеют высокий уровень сжимающих

напряжений (3...6 ГПа); величина внутренних сжимающих напряжений в закалённых сталях находится на уровне 0,8 ГПа. После нанесения покрытия у границы раздела в подложке возникают растягивающие напряжения, что приводит к снижению сжимающих напряжений в ней до 50 %, а это уменьшает нагрузочную способность и усталостную прочность [2]. Анализ контактного скольжения в слоистой системе показывает, что, если сдвиговые напряжения на границе раздела превышают критическую величину, это может привести к образованию пограничных трещин или отслоению покрытия. Величины сдвиговых напряжений и сил в значительной мере определяются разностью между внутренними напряжениями в подложке и покрытии, а также коэффициентом трения. Низкие коэффициенты трения покрытий не только повышают сопротивление износу, но и снижают сдвиговые напряжения, силы и температуру на границе раздела, т.е. снижают тенденцию к разрушению связи между покрытием и подложкой. В этом смысле покрытия, содержащие дисульфид молибдена, относятся к наиболее эффективным.

Следовательно, для повышения работоспособности изделий с твёрдыми покрытиями необходимо минимизировать разницу между внутренними напряжениями в пограничных слоях подложки и в покрытии, т.е. снизить сжимающие внутренние напряжения в покрытии без существенного снижения твёрдости и износостойкости и повысить внутренние напряжения в пограничном слое подложки.

В общем, понятие комбинированной (дуплексной) обработки поверхности включает в себя последовательное применение двух (или более) поверхностных технологий для получения слоистого композита с комбинацией свойств, которые невозможно получить применением любой из этих технологий в отдельности [3].

Снизить сжимающие внутренние напряжения в покрытии возможно при использовании методики PIII & D (plasma immersion ion implantation with deposition), которая предполагает подачу на подложку в процессе осаждения покрытия отрицательных высоковольтных импульсов [4]. Полученные покрытия (в частности, TiN) при сохранении высоких физико-механических характеристик имеют величины внутренних сжимающих напряжений в 2-3 раза меньшие, чем осаждённые при отрицательном постоянном напряжении смещения 220...230 В [5].

Увеличить внутренние напряжения в подложке можно, например, созданием на её поверхности твёрдого относительно толстого (30...40 мкм) азотированного слоя. Создание такого слоя с последующим нанесением более твёрдого покрытия – один из вариантов комбинированной обработки поверхности.

6.2. Нанесение вакуумно-дуговых покрытий на предварительно азотированные стали

6.2.1. Азотирование сталей

6.2.1.1. Краткий обзор моделей азотирования. Первые отечественные теоретические и экспериментальные исследования процессов азотирования в вакууме, а именно обработки в тлеющем разряде, относятся к 60-м годам прошлого столетия; тогда же, собственно, и началось промышленное внедрение этой технологии. Наиболее существенные результаты были получены под руководством Ю.М. Лахтина (МАДИ) и Б.Н. Арзамасова (МВТУ им. Баумана). Естественно, в первую очередь исследования касались изучения природы и параметров тлеющего разряда применительно к технологическому процессу модификации поверхности, их влияния на конечные результаты. Тогда же были проведены исследования состава газовой среды в прикатодном пространстве, которые позволили сделать принципиально важный вывод о роли атомарных ионов активного компонента. В целом доказано, что азотирование в тлеющем разряде по качеству и другим свойствам модифицированного слоя не хуже газового азотирования при существенно меньшей (иногда на порядок) продолжительности и значительной экономии энергоресурсов.

Теоретические положения процесса азотирования к настоящему времени характеризуются двумя подходами. Первый из них сформирован как учеными школы Ю.М. Лахтина, так и учеными немецкой школы. Суть этой модели демонстрируется рис. 6.1 [6], который стал уже классикой теории азотирования в тлеющем разряде.

Исходной посылкой данной модели является предположение о том, что атомы железа в плазме тлеющего разряда соединяются с азотом, образуя при этом нитриды железа. Они, в свою очередь, под воздействием направленной бомбардировки заряженными частицами двигаются в направлении катода и адсорбируются его поверхностью.

Затем уже на поверхности под действием бомбардировки поверхности падающим потоком нитриды разлагаются, постепенно превращаясь из ϵ -фазы в γ' -фазу; высвободившийся при этом атомарный азот образует твердый раствор α -фазы. Таким образом, азот поступает в поверхность не только из газовой фазы, но и в результате преобразования нитридов.

В 1986 г. на 5-м Конгрессе МОТО в Будапеште эта модель была подвергнута критике Б.Н. Арзамасовым. Им сформулирован иной принцип процесса [7]. Согласно этой гипотетической (по выражению самого Арзамасова) схеме ведущую роль в процессе азотирования в тлеющем разряде играют атомарные ионы азота, обнаруженные в прикатодных слоях газовой среды. (Следует заметить, что по методике исследования ионного состава прикатодной плазмы [7] речь идет о

«закатодной» плазме, поэтому наиболее интересные, с точки зрения влияния на процессы модификации, данные в слое на границе газ-металл таким образом получить нельзя).

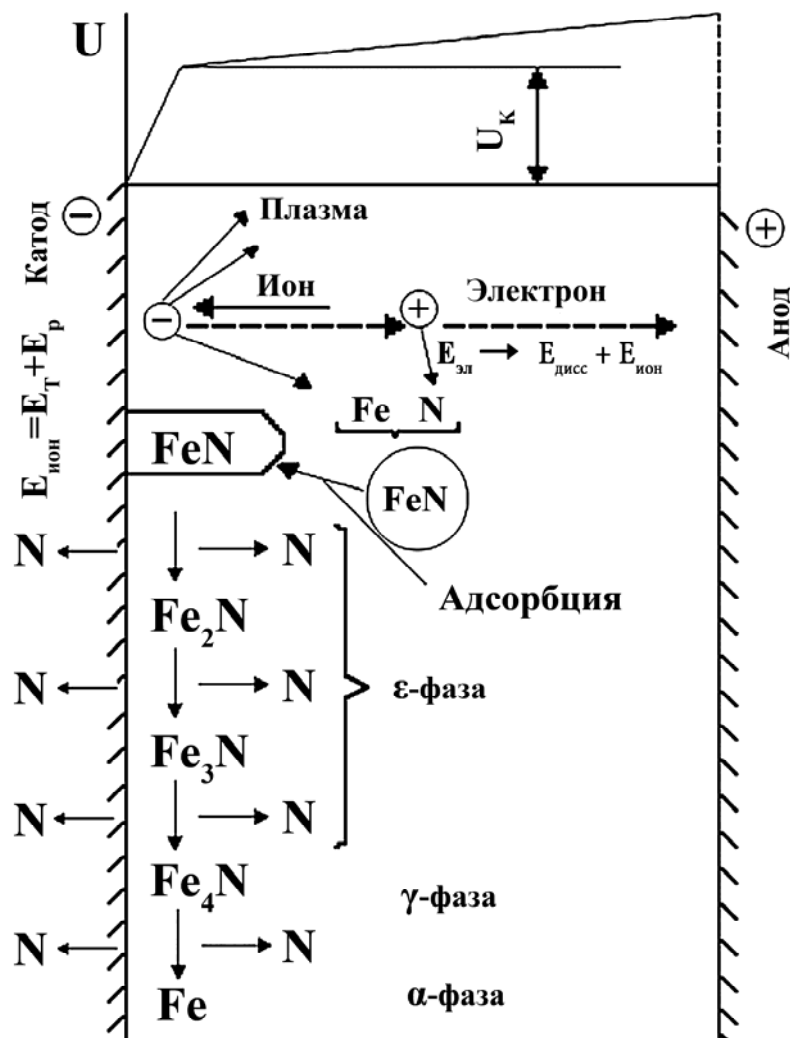


Рис. 6.1. Схема взаимодействия плазмы с поверхностью катода при ионном азотировании

Интенсивность процесса в рамках этой модели лимитируется количеством атомарных ионов азота. В результате бомбардировки поверхности может происходить ее распыление. В то же время на поверхности формируется слой адсорбированных частиц азота, как следствие направленного движения частиц в поле, рекомбинации ионов непосредственно на поверхности, а также выхода части частиц, уже внедрившихся в поверхность, на границу газ-металл. Под воздействием падающего потока частицы адсорбированного слоя могут распыляться или внедряться в поверхность, создавая твердый раствор.

Таким образом, принципиально важным отличием между изложенными подходами является прежде всего вопрос о первичности

образования в поверхностных слоях металла нитридов или твердого раствора. Согласно первой модели сначала образуются нитриды, следствием распада которых и будет образование твердого раствора. По второй же модели избыточная концентрация азота в твердом растворе способствует химическим преобразованиям.

Не вдаваясь, с учетом назначения данной книги, в глубокий анализ изложенных моделей, отметим следующее. Для образования нитридов непосредственно в газовой среде по первой модели нужна достаточная концентрация атомарного азота в ней. Этот компонент может быть получен или в результате рекомбинации молекулярных ионов, которая всегда имеет диссоциативный характер, или, как следствие, диссоциации молекул азота электронным ударом. Первый вариант маловероятен, так как сечение диссоциативной рекомбинации примерно на пять порядков меньше сечения ударной ионизации. Если учесть, что степень ионизации в плазме в условиях модификационных процессов очень низкая, рекомбинация молекулярных ионов не может служить источником атомарных ионов. По второму варианту сечение диссоциации молекул азота составляет примерно 25...30 % от сечения ионизации электронным ударом как основного фактора ионизационных явлений в прикатодном пространстве. Примерно такое же соотношение между количеством атомарных и молекулярных ионов установлено и Б.Н. Арзамасовым. Однако окончательный вывод о правомочности гипотезы об образовании нитридов непосредственно в газовой среде можно сделать только с учетом расчета вероятности комплекса процессов: распыления металла, образования атомарного активного элемента, столкновений при уровнях энергии в диапазоне, приемлемом для химической реакции образования соединений.

Исследования азотирования в газовом дуговом разряде низкого давления (дуговой разряд с накаливаемым катодом в качестве эмиттера электронов) показали, что азотирование подложек из армко-железа, хромистых сталей и титана в смеси Ar-N₂, а также стали Р6М5 в азоте происходит в условиях поддержания их необходимой температуры и в плавающем (отрицательном) потенциале, т.е. при отсутствии распыления поверхности [8,]. Таким образом, получает поддержку вторая модель, т.е. исключается механизм образования нитридов в газовой среде.

Как бы существенно не отличались эти модели, в них есть одно общее: они обе основаны на движении положительных ионов в естественном направлении от анода к катоду. Таким образом, и в первой, и во второй модели образующим началом является бомбардировка поверхности металла положительными ионами активного компонента. Это предполагает только один вариант полярности: деталь может служить только катодом.

Однако в 1974 году была напечатана статья [9], автор которой убедительно показал, что для процесса азотирования железа и стали существенны только атомы азота и температура подложки. Но эта статья осталась незамеченной. В литературе до сих пор продолжают называть азотирование в тлеющем разряде ионным, а в зарубежной - плазменным, хотя последнее определение нельзя назвать однозначным, так как плазма при азотировании может быть создана различными разрядами: тлеющим, высокочастотным, дуговым с накаливаемым катодом, дуговым с холодным катодом.

Позже, в 1982 году, появились сведения об азотировании стали в тлеющем разряде в атмосфере аммиака (который легко разлагается в разряде с образованием атомарного азота) при положительном потенциале на образцах [10]. При одинаковой температуре образцов, находящихся под положительным и отрицательным потенциалами, скорости образования азотированного слоя были примерно одинаковыми.

Исследованиями, выполненными в Национальном научном центре «Харьковский физико-технический институт» [11, 12, 13, 14], установлено, что практически одинаковые результаты азотирования в дуговом газовом (азотном) разряде при одинаковой температуре получены как при отрицательной полярности подложки (деталь–катод), так и при положительной (деталь–анод), а также при «плавающем» потенциале на детали. Факт азотирования при положительной полярности отрицает механизм образования нитридов в газовой среде, так как поверхность, бомбардируемая электронами, не распыляется. Нет распыления подложки и при «плавающем» потенциале.

Особенности состояния газа в межэлектродном пространстве вакуумной дуги (например, газо-металлическая плазма при испарении титана) заключаются в том, что в диапазоне давлений 0,01...1 Па концентрации молекул азота и молекулярных ионов N_2^+ близки по величине. Примерно такая же концентрация молекул азота в возбуждённом преддиссоциативном состоянии $A^3\Sigma_u^+$, сечение диссоциации которых намного больше, чем сечение диссоциации основного состояния молекулы N_2 . При этом концентрация атомарного азота на порядок ниже, однако её, видимо, достаточно для обеспечения процесса азотирования (см. рис. 2.23) [15].

На рис. 6.2 приведена диаграмма состояния Fe-N, из которой видно, что ϵ -фаза распадается при температуре около 500 °С, γ' -фаза – около 700 °С. Согласно новым данным эти значения находятся на уровне соответственно 590 и 680 °С [16].

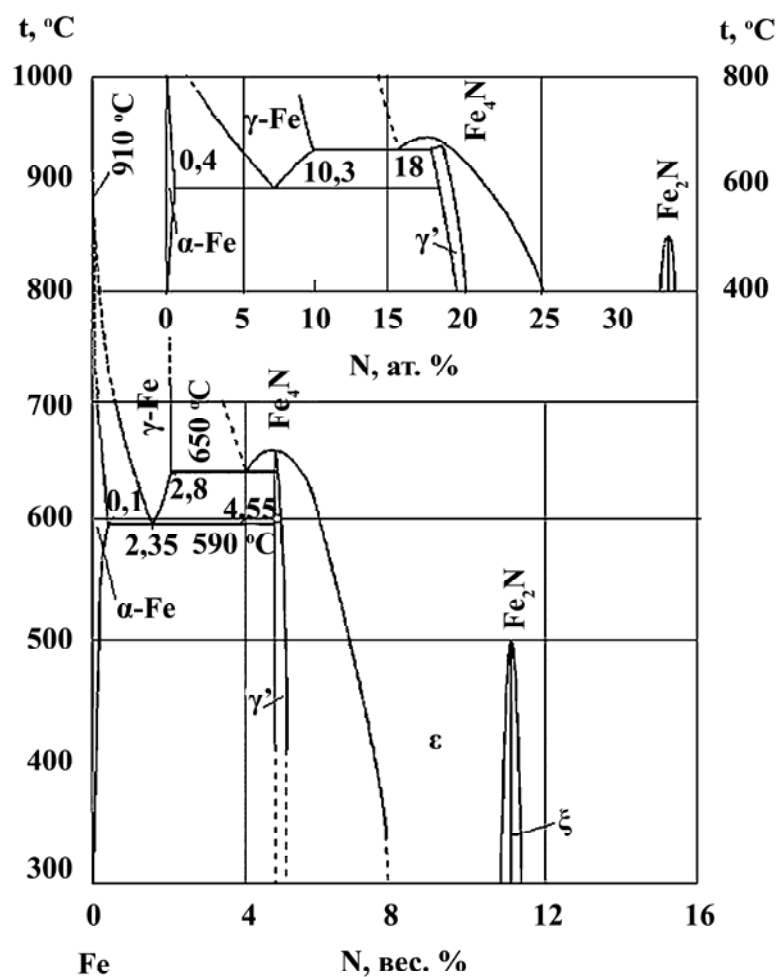


Рис. 6.2. Диаграмма состояния Fe-N

Соединения Fe-N обладают малой термодинамической прочностью. Например, энергия образования молекулы Fe_2N составляет $\Delta G_f = 21$ кДж/моль, температура распада - 500 °C; для сравнения - у молекулы CrN соответственно $\Delta G_f = 94,3$ кДж/моль и 1600 °C, а у молекулы Mo_2N - $\Delta G_f = 45,7$ кДж/моль и 800 °C. Поэтому во время бомбардировки ускоренными частицами одновременно с образованием соединений Fe-N происходит их диссоциация, и, таким образом, усиливается генерация атомарного азота. На поверхности подложки образуется слой нитридов железа, соотношение ϵ - и γ' -фаз в котором зависит, в частности, от парциального давления азота, температуры подложки и интенсивности бомбардировки (плотности и энергии потока частиц). С увеличением температуры подложки процесс диссоциации соединений Fe-N усиливается, растёт доля γ' -фазы, которая, как и ϵ -фаза, исчезает по мере дальнейшего повышения температуры.

Таким образом, можно сделать важный вывод о том, что для азотирования железа необходимо и, по-видимому, достаточно наличие атомарного азота и оптимальной температуры подложки, обеспечивающей скорость протекания диффузионных процессов и

фазовый состав слоя [14]. При этом на количество образующихся продуктов влияют структура, фазовый и химический составы стальной подложки. Например, показано, что углерод в стали способствует формированию ε -фазы в нитридном слое [17].

Из теории термодинамических систем известно, что в каждой конкретной ситуации в первую очередь идет та реакция, которая энергетически наиболее выгодна. Поэтому не исключено, что в реальности при азотировании в тлеющем разряде наблюдаются процессы, характерные как для первой, так и для второй моделей. Очевидно, теория процессов модификации с применением электрического разряда в газе нуждается в дальнейшей разработке.

6.1.1.2 Азотирование стали в тлеющем разряде. Обычно азотирование сталей в тлеющем разряде производят с использованием аммиака или смесей азота с водородом. В результате протекания диффузионных процессов формируется сложная структура поверхностных слоёв, состоящая из нитридной зоны и зоны твёрдого раствора азота в железе. Твёрдый раствор азота в железе α -Fe(N) обладает кубической объёмно-центрированной решеткой и относительно невысокой твёрдостью. Нитридный слой обычно содержит γ' - и ε -фазы. Как известно, γ' -фаза – это нитрид Fe_4N с гранецентрированной кубической решеткой и относительно узкой областью гомогенности; ε -фаза – нитрид Fe_{2-3}N с гексагональной решеткой и более широкой областью гомогенности. Нитридный слой более твёрдый и хрупкий, чем твёрдорастворный. Слой, состоящий из ε -фазы, обладает большей твёрдостью и хрупкостью, чем слой из γ' -фазы.

Нитридный слой главным образом обеспечивает повышение стойкости, например режущих инструментов из быстрорежущей стали, в 1,5-2 раза. Но хрупкость нитридов ограничивает толщину азотированного в тлеющем разряде слоя величиной 25...30 мкм при точении и 10...20 мкм при фрезеровании [18]. При уменьшении содержания ε -фазы в нитридном слое его оптимальная толщина и работоспособность инструмента в целом возрастают.

В качестве примера рассмотрим ионное азотирование низколегированной инструментальной стали En40B, закаленной и отпущенной при температуре 560 °C. Её состав в вес. %: 0,25 C; 3,2 Cr; 0,02 V; 0,03 Al; 0,52 Mn. Ионное азотирование производилось при давлении 320 Па в аммиаке или смесях азота с водородом.

Известно, что при азотировании существует критический азотный потенциал, т.е. отношение N_2/H_2 , называемый пороговым азотным потенциалом, ниже которого на поверхности не образуется слой нитридов. Азотирование без нитридного слоя называют светлым азотированием. На рис. 6.3 приведена кривая зависимости порогового

азотного потенциала от времени азотирования, экспериментально установленная для рассматриваемой стали при температуре 480 °С [17].

Зависимость порогового азотного потенциала от времени свидетельствует о том, что существует инкубационный период для формирования слоя нитридов железа. Следовательно, снижением азотного потенциала (т.е. отношения N_2/H_2) и сокращением времени азотирования можно свести к минимуму толщину нитридного слоя или исключить его, если это необходимо, сохранив только твёрдорастворный слой $\alpha\text{-Fe(N)}$.

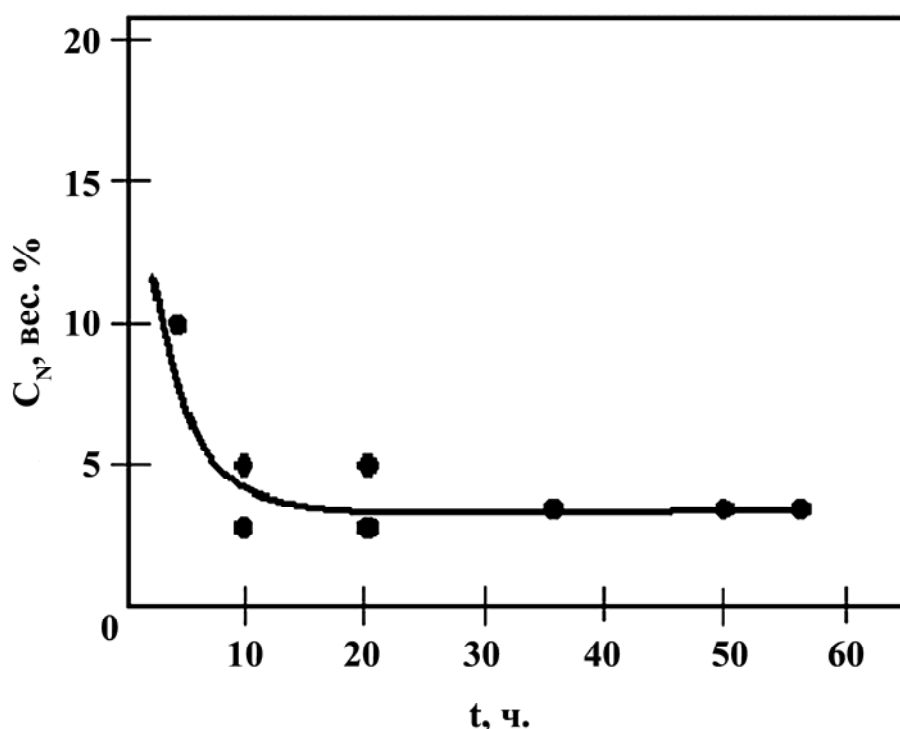


Рис. 6.3. Зависимость содержания азота в стали от времени при светлом азотировании [17]. $T = 480\text{ }^{\circ}\text{C}$

Кривая порогового азотного потенциала зависит и от температуры. В случае газового (т.е. при атмосферном давлении) азотирования кривая смещалась вверх с увеличением температуры, в то время как при ионном азотировании наблюдалась противоположная тенденция.

Если азотный потенциал превышает пороговое значение, на поверхности образуется нитридный слой, состоящий из $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ и $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$. Монофазный $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ можно получить только при очень высокой температуре азотирования или при достаточно низком азотном потенциале. С уменьшением температуры азотирования или увеличением азотного потенциала относительное количество $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ в нитридном слое увеличивается. Это можно объяснить поглощением

азота и перераспределением углерода, содержащегося в стали, в азотированном слое во время азотирования. Согласно тройной диаграмме Fe-N-C [19] предельная растворимость углерода в γ' -Fe₄N составляет 0,2 вес. %, в то время как растворимость углерода в ϵ -Fe_{2,3}N – 3,6 вес. %. Таким образом, углерод способствует формированию ϵ -фазы в нитридном слое. Содержание углерода в стали оказывает существенное влияние на фазовый состав нитридного слоя. При одних и тех же условиях азотирования толщина нитридного слоя, а также отношение ϵ/γ' в слое увеличиваются с увеличением содержания углерода в подложке. Увеличение содержания углерода от 0,19 до 0,57 вес. % увеличивает толщину слоя до 5,5...10,2 мкм при 520 °C за 10 ч [17]. Скорость роста ϵ -фазы больше, чем γ' -фазы из-за более широкой области гомогенности ϵ -фазы. Увеличение содержания углерода в стали увеличивает количество ϵ -фазы в слое, и, таким образом, повышается скорость роста слоя в целом.

Аналогично введение углеродсодержащих газов в состав насыщающей атмосферы приводит к формированию в слое главным образом ϵ -фазы. При тщательном контроле содержания углеродсодержащего газа в плазме можно получить монофазный (ϵ) нитрид железа.

Снижение азотного потенциала приводит к значительному уменьшению толщины нитридного слоя (рис. 6.4).

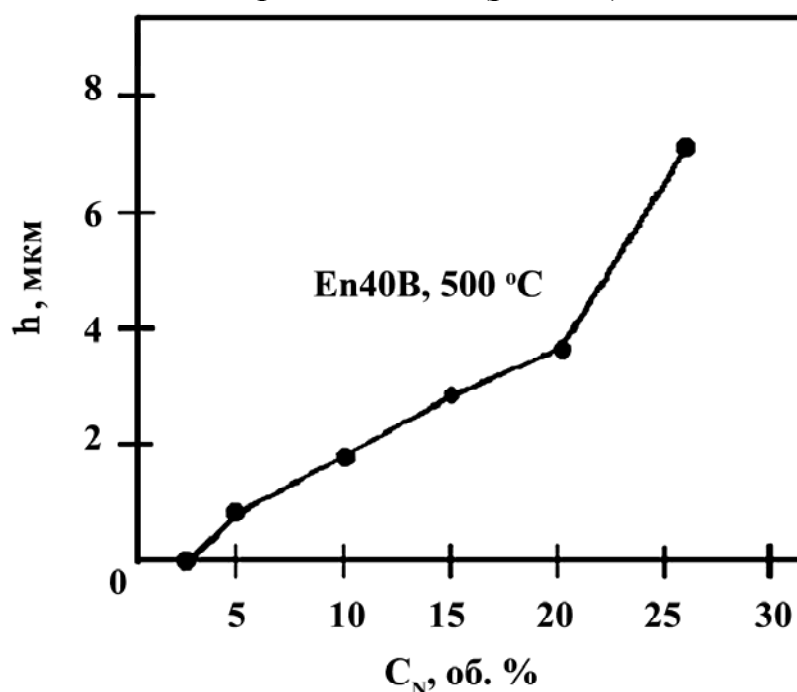


Рис. 6.4. Зависимость толщины слоя нитридов железа от содержания азота в газовой смеси. Основа – сталь En40B, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17]

Нитридный слой необходимой толщины можно получить, регулируя соотношение N_2/H_2 . Однако развитие слоя нитридов только приблизительно следует параболической зависимости от времени до тех пор, пока не достигнет предельной величины, выше которой рост слоя прекращается. Обычно толщина нитридного слоя не превышает 7...9 мкм. Наружная часть слоя оказывается пористой, её толщина ~1,4 мкм. Предполагается, что в этих явлениях важную роль играет катодное распыление, определяющее рост и свойства нитридного слоя.

В процессе азотирования стали, легированной хромом, в твёрдорастворной зоне, расположенной под нитридным слоем, образуются нитриды хрома, происходит насыщение решетки α -Fe азотом, перераспределение углерода, формируются фазовые границы и создаются сжимающие напряжения [17]. Больше всего атомов азота связано с хромом в виде CrN , и это создает упрочняющий эффект. Количество углерода в подложке оказывает существенное влияние на твёрдость твёрдорастворного слоя.

Чем больше углерода в стали, тем больше хрома связано с ним в виде карбидов, тем меньше образуется CrN и соответственно меньше упрочнение. Сжимающие напряжения и поглощение азота приводят к перераспределению углерода. Атомы углерода, находящегося в стали, под действием сжимающих напряжений диффундируют в глубь подложки, в результате чего происходит обезуглероживание азотированного слоя и обогащение углеродом зоны, параллельной фронту азотирования (рис. 6.5).

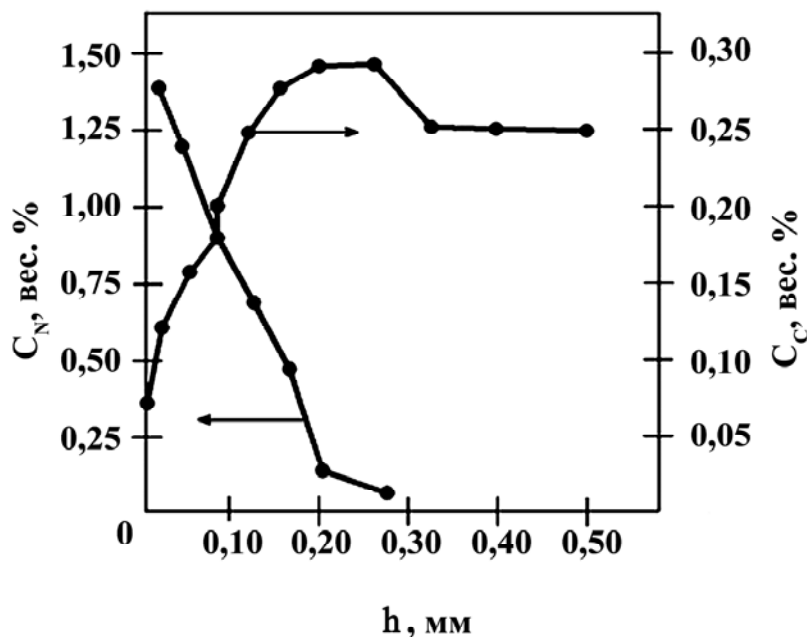


Рис. 6.5. Типичное распределение концентраций азота и углерода в азотированной стали En40B [17]

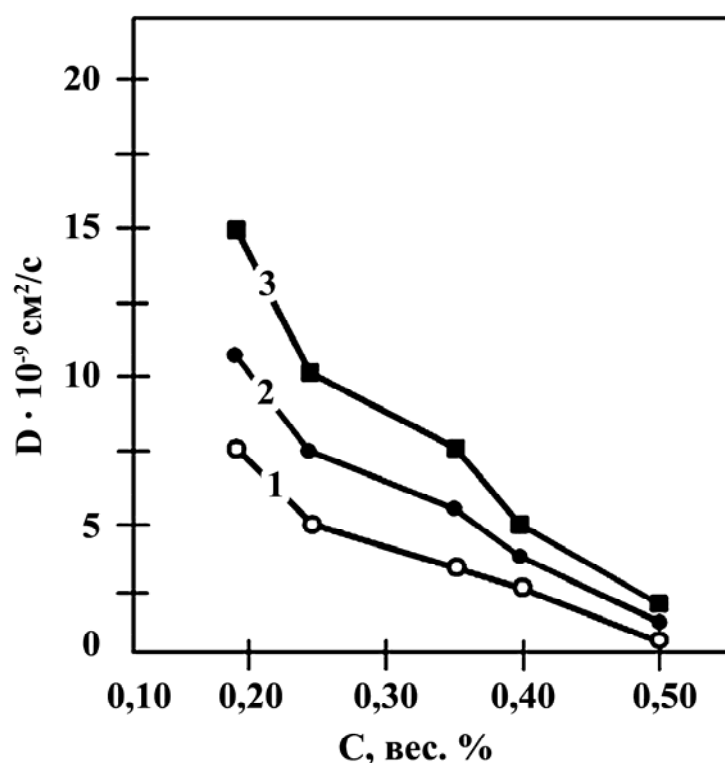


Рис. 6.6. Зависимость коэффициента диффузии азота в стали от содержания в ней углерода при различных температурах: 450 °C (1); 520 °C (2); 570 °C (3) [17]

Наличие углерода в подложке также оказывает существенное влияние на диффузию азота в процессе азотирования. На рис. 6.6 показаны экспериментально установленные зависимости коэффициента диффузии азота от содержания углерода при различных температурах азотирования.

Видно, что коэффициент диффузии азота уменьшается с увеличением содержания углерода в подложке, при этом повышение температуры больше влияет на коэффициент диффузии для малоуглеродистых сталей.

Таким образом, при равных прочих условиях для уменьшения количества нитридов железа на поверхности подложки (о чём будет сказано ниже), увеличения прочности твёрдорастворного слоя и уменьшения времени азотирования количество углерода в подложке должно быть минимальным, насколько это допустимо по другим характеристикам.

6.1.1.3. Азотирование в плазме двухступенчатого разряда.

Азотирование в плазме двухступенчатого дугового разряда имеет ряд достоинств и недостатков. Одно из важных достоинств заключается в том, что процесс происходит при давлениях азота 0,01...0,1 Па, т.е. при значениях азотного потенциала значительно ниже порогового. При этом вероятность образования нитридных фаз, и особенно хрупкой ϵ -фазы,

значительно снижается, что важно, например, для режущих инструментов.

Процессы азотирования изучались при использовании режущих пластин из стали Р6М5 (0,80...0,88 С; 3,8...4,4 Cr; 5,5...6,5 W; 1,7...2,1 V; 5,0...5,5 Mo) после стандартной термообработки (HRC 63...65). Глубина азотирования и фазовый состав определялись по изменению микротвёрдости (прибором ПМТ-3, нагрузкой 50 и 100 г) и послойным рентгенографированием (ДРОН-3, излучением линий NiK_{α} и CuK_{α}). Температуру подложки регулировали электронагревателем, а также изменением величины её потенциала.

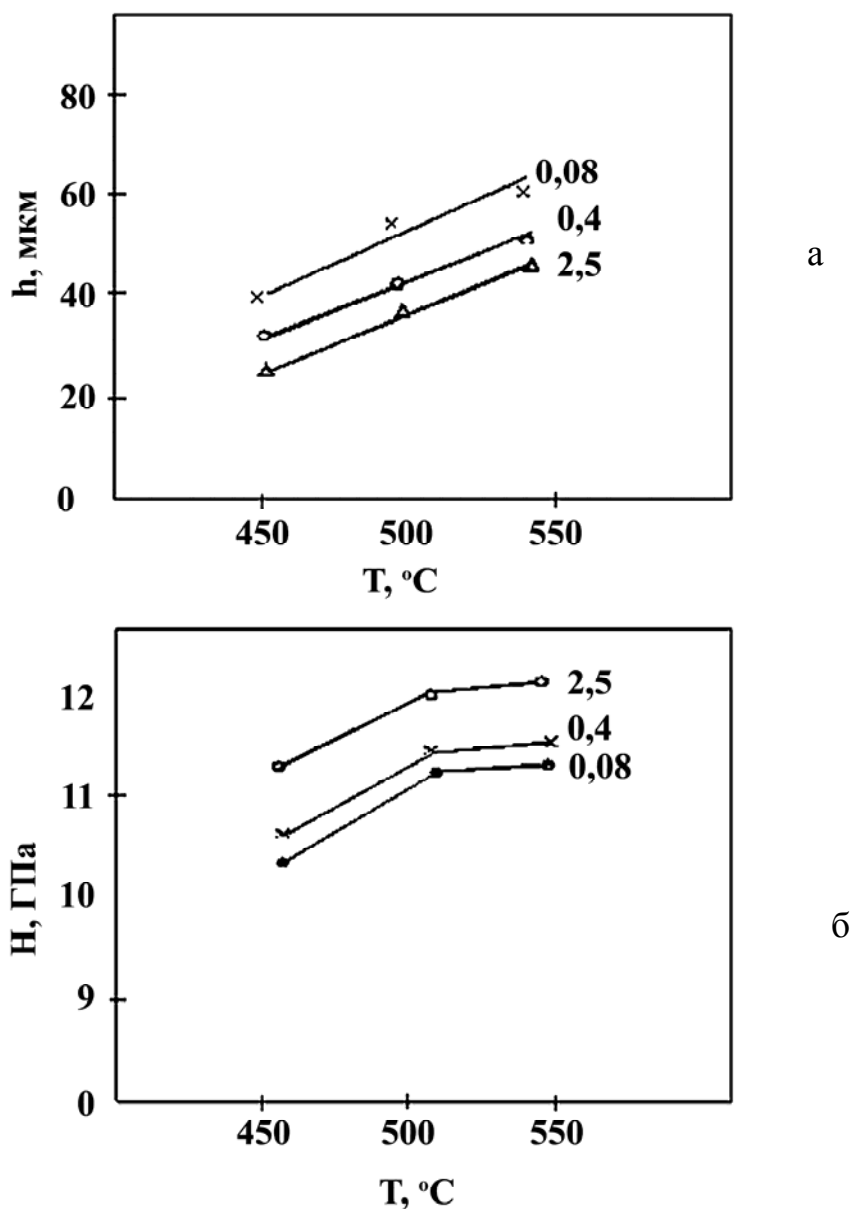


Рис. 6.7. Зависимость толщины и микротвёрдости азотированного слоя стали Р6М5 от температуры при различных давлениях азота; время азотирования - 40 мин

Зависимости толщины и микротвёрдости азотированного слоя от температуры приведены на рис. 6.7.

Напряжение на образцах было отрицательным, его величина регулировалась при поддержании заданной температуры в пределах 150...200 В. Из графиков видно, что при прочих постоянных условиях с увеличением давления азота скорость азотирования снижается, а микротвёрдость несколько возрастает.

Характер распределения микротвёрдости по толщине в зависимости от температуры азотирования показан на рис. 6.8. Видно, что микротвёрдость верхних слоёв, полученных при температуре 570 °С, меньше, чем азотированных при более низких температурах, за счёт распада ϵ -фазы, характеризующейся более высокой твёрдостью, чем твёрдый раствор азота в железе. Соответствующие изменения фазового состава поверхности стали приведены на рис. 6.9.

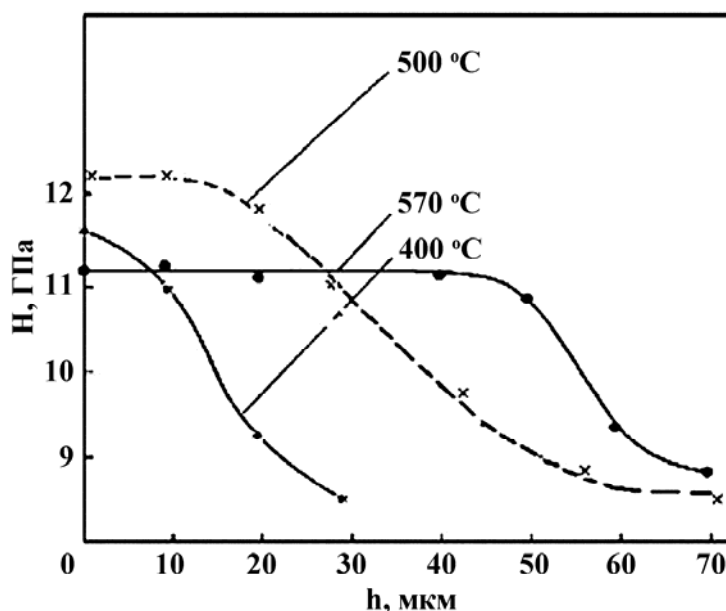


Рис. 6.8. Распределение микротвёрдости по глубине стали Р6М5 при различных температурах. $t = 40$ мин, $p_{N_2} = 5 \cdot 10^{-2}$ Па [13]

Сравнительный анализ дифрактограмм показывает, что азотирование при $p_N = 5 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре 350° С в течение 40 мин приводит к заметным изменениям фазового и структурного состояний. Смещение дифракционного максимума (110) α -Fe в область малых углов отражения (θ) свидетельствует об образовании твёрдого раствора азота в железе и появлении следов ϵ -фазы ($Fe_{2-3}N$). Тенденция усиливается с повышением температуры азотирования. Для образцов, азотированных в интервале температур 450...500 °С на глубине проникновения рентгеновских лучей, обнаруживается слой ϵ -фазы. При более высоких температурах азотирования (550...570 °С)

нитридные фазы на поверхности не создаются в заметных количествах, и увеличение микротвёрдости обусловлено главным образом образованием твёрдого раствора азота в железе.

Послойный рентгеновский анализ даёт типичную картину изменения фазового состава по глубине (рис. 6.10).

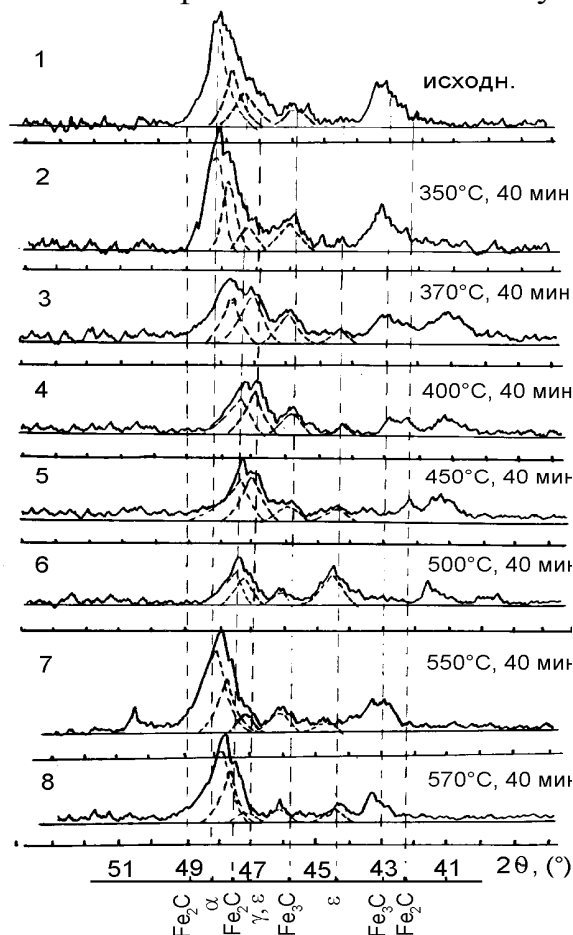


Рис. 6.9. Фрагменты дифрактограмм стали Р6М5, азотированной при различных температурах и $p_N = 5 \cdot 10^{-2}$ Па:
1 – исходное состояние;
2-8 – обработка при температурах 350...570 °С;
 2θ – углы отражения рентгеновских лучей [13]

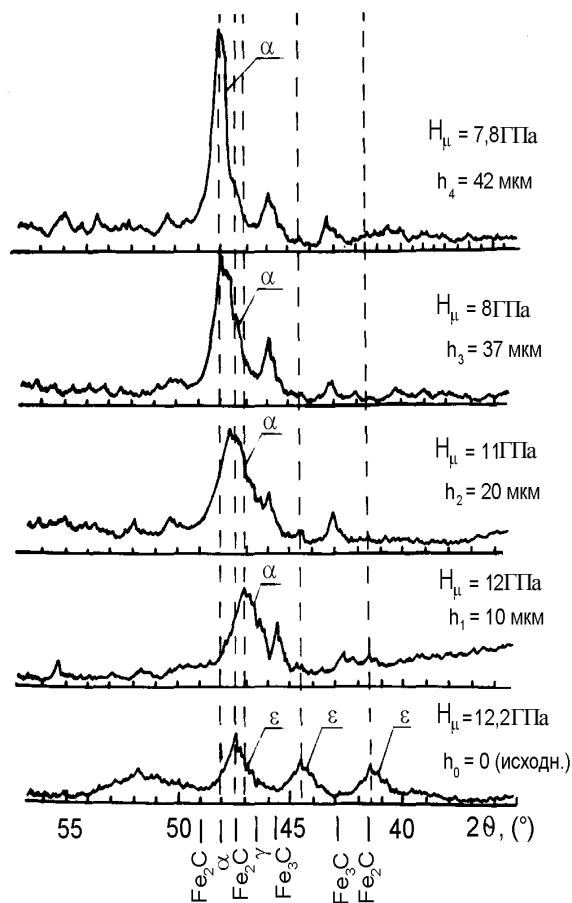


Рис. 6.10. Фрагменты дифрактограмм, снятых для азотированной стали Р6М5 на различной глубине.
 H_μ – микротвёрдость,
 h_i – толщина стравленного с поверхности слоя [13]

В приповерхностной зоне на глубине проникновения рентгеновских лучей (~3 мкм) существует азотированный слой, состоящий из ϵ (Fe_{2-3}N)- и γ' (Fe_4N)-фаз. По мере стравливания слоёв остаются низшие нитриды и твёрдый раствор с различной концентрацией азота. Дифракционный максимум (110) смещается в сторону больших углов отражения (2θ) и приближается к значению,

соответствующему исходному состоянию стали Р6М5 на глубине ~ 40 мкм.

Влияние времени обработки на глубину слоя при давлении азота $p_N = 8 \cdot 10^{-2}$ Па и температуре 500°C видно из (рис. 6.11).

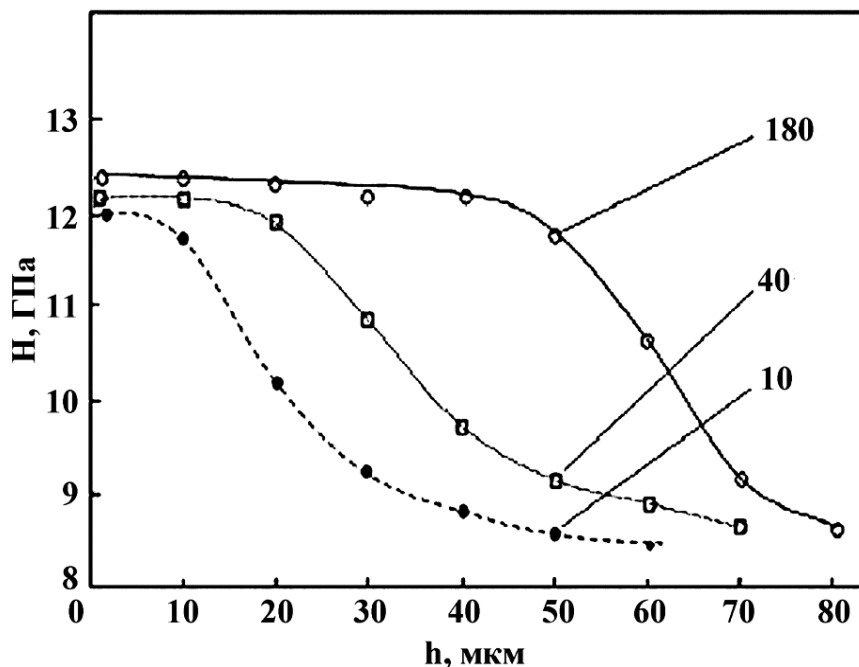


Рис. 6.11. Распределение микротвёрдости по глубине азотированного слоя (время обработки 10, 40 и 180 мин).

$$p_N = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Па}, 500^\circ\text{C}$$

За 40 мин достигаются максимальные значения микротвёрдости (~ 12 ГПа) на глубине около 20 мкм с постепенным их уменьшением до исходной величины на глубине ~ 70 мкм. В дальнейшем с увеличением времени до 180 минут продвижение фронта насыщения азотом (увеличение микротвёрдости) в глубину замедляется. Сравнение характера распределения микротвёрдости по глубине для случаев азотирования в режимах с положительным и отрицательным потенциалами на образцах свидетельствует об их идентичности (рис. 6.12).

Возможность азотирования в газовой части двухступенчатого вакуумно-дугового разряда при отрицательном или положительном потенциале, приложенном к образцу, указывает на существенное отличие от способа ионного азотирования в тлеющем разряде. Ключевая роль здесь, по-видимому, принадлежит рабочему газу азоту, который находится в возбуждённом состоянии. Сведения о состоянии азота в межэлектродной плазме вакуумной дуги при давлении $0,1 \dots 1$ Па были получены ранее [15].

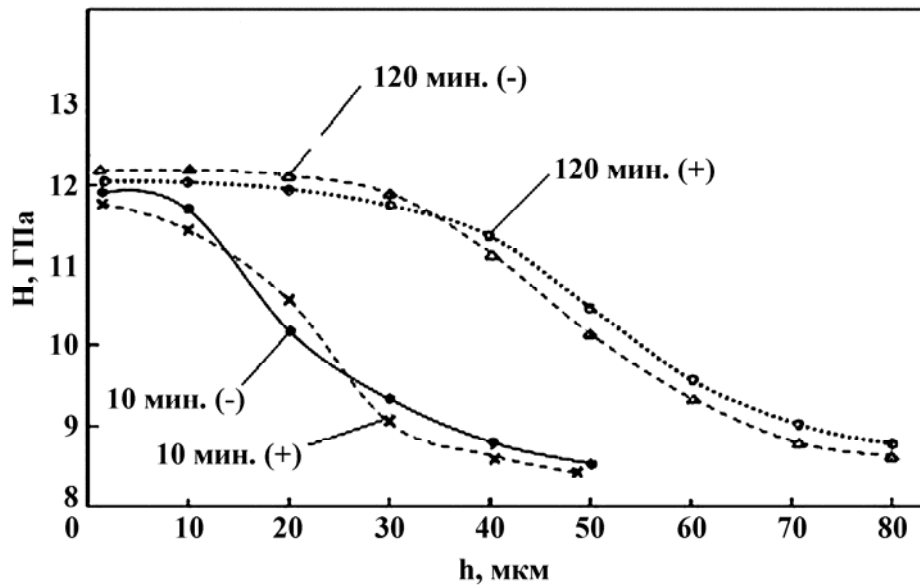


Рис. 6.12. Распределение микротвёрдости по глубине азотированного слоя в зависимости от времени и знака (плюс или минус) потенциалов подложки в процессе обработки. $p_N = 5 \cdot 10^{-2}$ Па; 500 °С

Основными компонентами газового вакуумного дугового разряда (см. рис. 2.23) являются ионы молекулярного азота N_2^+ , нейтральные атомы азота N и возбужденные молекулы азота в различных метастабильных состояниях. Возбужденные молекулы азота при столкновении с поверхностью образца теряют энергию возбуждения (происходит дезактивация метастабильного состояния), и в процессе азотирования эти молекулы не участвуют.

Факт азотирования при положительной полярности отрицает механизм образования нитридов в газовой среде, так как поверхность, бомбардируемая электронами, не распыляется. Нет распыления подложки и при плавающем потенциале. Совпадение данных по азотированию при отрицательном и положительном потенциалах на образце свидетельствует об отсутствии заметного вклада молекулярных и атомарных ионов в процесс азотирования. Поэтому логично предположить, что высокой активностью при насыщении поверхности образцов азотом обладают нейтральные атомы.

Ионы молекулярного азота N_2^+ обладают значительной кинетической энергией в результате ускорения в электрическом поле разрядного промежутка и принимают участие в нагреве подложки и распылении её поверхности, увеличивая шероховатость.

Для того чтобы переход молекул азота был энергетически выгоден в диссоциативное хемосорбированное состояние, необходимо обеспечить выполнение соотношения:

$$Q_c > \frac{1}{2} E_d,$$

где Q_c – теплота хемосорбции; E_d – энергия диссоциации [20].

Энергия диссоциации N_2 на два атома азота $E_d = 941,6$ кДж/моль; теплота хемосорбции азота на железе $Q_c = 293$ кДж/моль. Эта величина меньше половины энергии диссоциации. Поэтому прямая реакция перехода молекул азота после физической адсорбции с последующей диссоциацией на атомы, которые затем хемосорбируются, невозможна.

Главным достоинством азотирования при положительном потенциале на подложке является сохранение исходной чистоты её поверхности (поскольку электроны не распыляют поверхность), в то время как при отрицательном потенциале шероховатость поверхности существенно увеличивается из-за её распыления ионной бомбардировкой. Поэтому после ионного азотирования требуется дополнительная механическая обработка рабочих поверхностей инструментов и деталей машин. При электронном азотировании шероховатость поверхностей не изменяется, что, например, даёт возможность наносить затем упрочняющие покрытия в этой же вакуумной установке в едином технологическом процессе.

Ионы молекулярного азота N_2^+ обладают значительной кинетической энергией в результате ускорения в электрическом поле разрядного промежутка. Однако совпадение данных по азотированию при отрицательном и положительном потенциалах на образце свидетельствует об отсутствии заметного вклада молекулярных ионов в процесс азотирования. Поэтому логично предположить, что высокой активностью при насыщении поверхности образцов азотом обладают только нейтральные атомы. В плазме вакуумно-дугового разряда при давлении азотирования концентрация атомарного азота превышает 10^{10} см⁻³. Часть потока нейтральных атомов азота после столкновения с поверхностью изделия переходит в хемосорбированное состояние. Находясь в этом состоянии, они могут перейти в объем изделия либо мигрировать по поверхности. Но если атом азота, мигрирующий по поверхности, столкнется с другим хемосорбированным атомом, то энергетически выгодна их ассоциация в молекулу и последующая десорбция обратно в газовую фазу. Следовательно, только та часть атомов азота, которая перешла в объем изделия, вносит свой вклад в азотирование. Из полученных результатов видно, что газовый вакуумно-дуговой разряд обеспечивает уже при малых давлениях чистого азота (меньше 10^{-2} Па) достаточные концентрации нейтральных атомов для протекания интенсивного процесса азотирования.

Таким образом, согласно предлагаемой модели для азотирования в вакууме достаточно присутствия в плазменном объеме

атомарного азота в необходимой концентрации и необходимой температуры образца. Бомбардировка ионами или электронами служит только удобным инструментом для обеспечения необходимой температуры изделий.

Основное отличие между процессами при положительном и отрицательном потенциалах заключается в том, что при ионной бомбардировке растравливаются образующиеся на поверхности подложки различные плёнки, в частности, из окислов хрома (образующихся из-за присутствия загрязнений остаточным кислородом и парами воды), которые препятствуют азотированию, в то время как при электронной бомбардировке этого не происходит. Например, сталь 30X13 (с содержанием Cr 12...14 %) не азотируется при электронной бомбардировке в атмосфере азота, тогда как сталь Р6М5 (с содержанием Cr 3,8...4,4 %) в этих же условиях азотируется хорошо. В плазме двухступенчатого разряда сталь 30X13 хорошо азотируется в смесях $N_2 + Ar$ или $N_2 + Ar + H_2$ при отрицательном напряжении на подложке.

Испытания точением пластин Р6М5, азотированных при положительном и отрицательном потенциалах свидетельствуют: максимальной стойкостью обладают пластины с толщиной азотированного слоя ~40 мкм (рис. 6.13) – это, видимо, связано с тем, что при дальнейшем увеличении толщины слоя возрастает хрупкость режущей кромки [13].

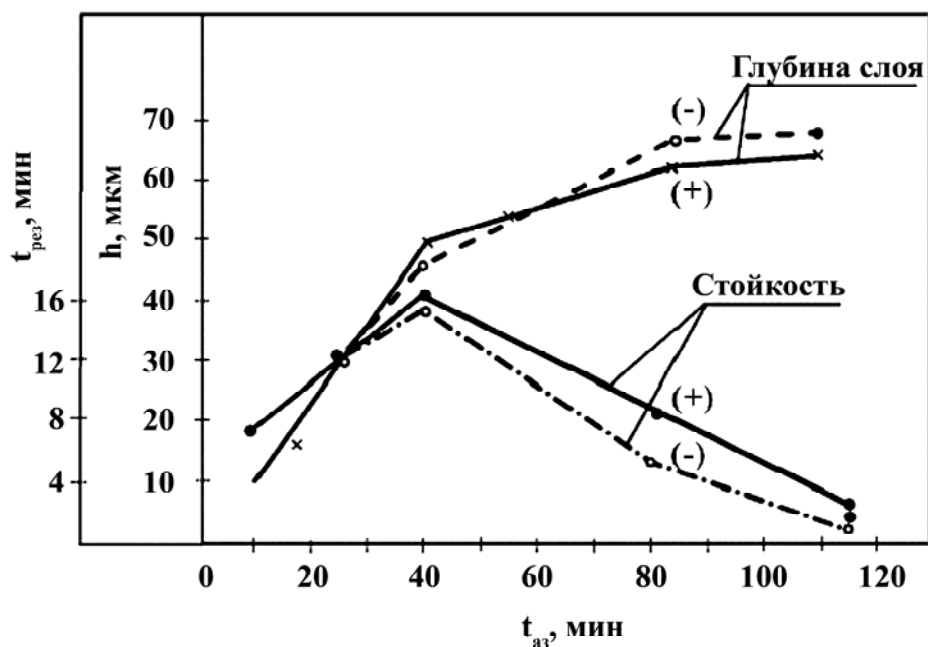


Рис. 6.13. Зависимость стойкости пластин из стали Р6М5, азотированных в режимах с положительным (+) и отрицательным (-) потенциалами, от времени азотирования (толщины слоя).

6.2.2. Нанесение покрытий на поверхность азотированной стали

Нанесение керамических покрытий на предварительно азотированные стали является типичным примером комбинированной обработки изделий. Однако в зависимости от структуры и свойств азотированного слоя, а также от параметров процесса осаждения керамического слоя на границе между покрытием и основой может присутствовать слой мягкого Fe, хрупкий нитридный слой или твёрдый раствор азота в железе. При этом наличие под покрытием слоя хрупких нитридов железа или образование в процессе осаждения на границе раздела мягкого слоя α -Fe, образующегося из-за диссоциации нитридов железа, снижает эффективность комбинированной обработки. Оптимизация комбинированной обработки вызвана необходимостью создания азотированного слоя с определёнными структурой и толщиной, а также контроля за параметрами процесса осаждения покрытий. Изменяя условия азотирования, можно существенно влиять на свойства поверхности и подповерхностной зоны стали и создавать различные композиции «керамическое покрытие / азотированная сталь». При этом есть возможность выяснить роль каждой составляющей на границе раздела в формировании свойств композита.

Экспериментальные наблюдения также свидетельствуют о том, что структура переходной зоны покрытие/подложка зависит и от условий осаждения.

В качестве примера рассмотрим систему TiN/азотированная сталь. Осаждение покрытия при температурах 350 и 400 °C на химически очищенную поверхность азотированной стали не приводит к изменениям переходной зоны и концентрации азота (рис. 6.14, а). Однако осаждение TiN при 500 °C приводит к образованию под покрытием быстротравящегося «чёрного» слоя, состоящего из α -Fe. Микротвёрдость этого слоя составляет ~400...500 HV. Концентрация азота непосредственно под покрытием резко уменьшается (см. рис. 6.14, б) и с увеличением расстояния вглубь от покрытия возрастает, достигая значения ~20 ат. %, свойственного нитридной зоне Fe₄N [21].

«Чёрный» слой представляет собой продукт термохимической диссоциации нитридов железа в процессе конденсации TiN при температурах выше 450 °C [17, 21]. Этот слой может возникать при более низких средних температурах подложки в процессе очистки её поверхности бомбардировкой ионами аргона или титана; энергия последних обычно составляет около 2000 эВ (при потенциале на подложке 1000 В и средней кратности заряда 2).

Торможение ускоренных ионов, т.е. превращение их кинетической энергии в основном в тепловую, происходит в тончайших поверхностных слоях, температура которых может отличаться от

температуры самой подложки на порядок и более ввиду их аномально низкой теплопроводности [21].

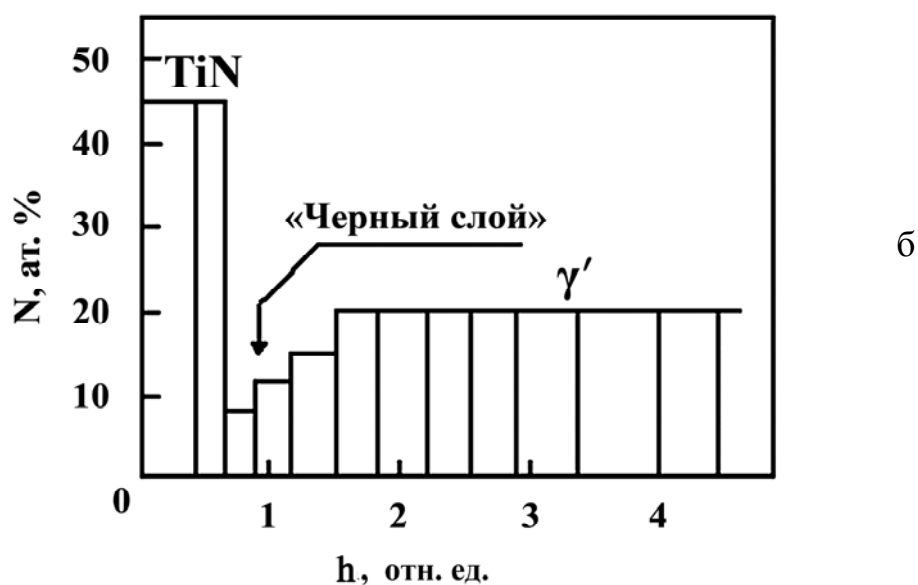
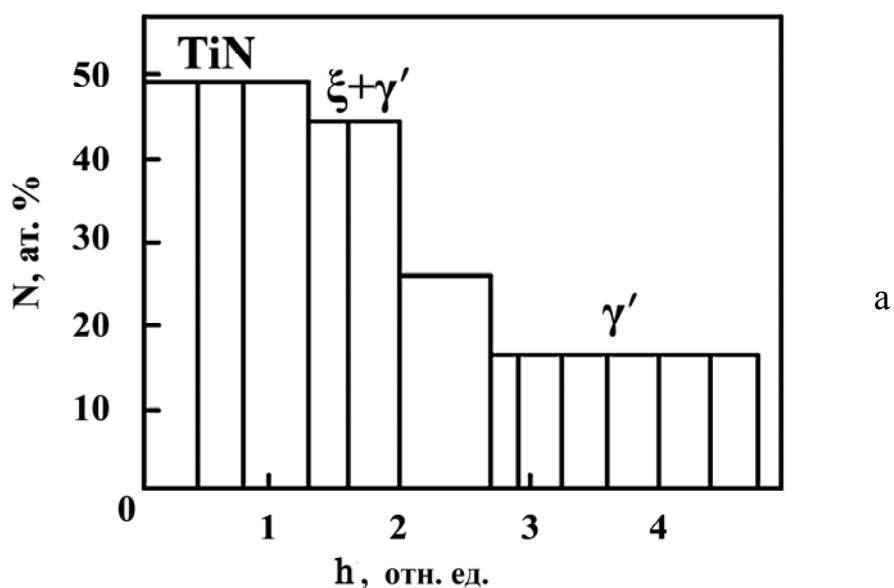


Рис. 6.14. Схема распределения концентрации азота по глубине при изменении расстояния от поверхности в процессе осаждения покрытия TiN [21]: а – 400 °C; б – 500 °C

В работах [21, 22; 23] показано влияние параметров бомбардировки ионами титана на стадии очистки поверхности азотированной малолегированной стали AISI4140 на структуру переходной зоны композита TiN/азотированная сталь. Установлено, что с увеличением времени ионной бомбардировки до 30 мин при

$U = -1000$ В происходит образование и рост «чёрного» слоя вследствие диссоциации нитридов железа, толщина слоя которых при этом уменьшается. Скорость диссоциации ε -фазы выше, чем γ' -фазы в данных условиях. Кроме того, «чёрный» слой состоит из двух подслоёв. Прилежащий к TiN-покрытию подслой имеет средний размер зерна ~ 50 нм, а под ним – 500 нм.

Кристаллиты нитридов хрома, наблюдаемые в «чёрном» слое в окружении кристаллитов α -Fe, не диссоциируют, имея более высокую, чем нитриды железа, температуру диссоциации. Заслуживают внимания данные авторов [23] о том, что в процессе ионной бомбардировки на поверхности азотированной стали появляется тонкий слой TiN столбчатой структуры с преимущественной ориентацией кристаллитов (200) перпендикулярно поверхности. Этот слой образуется в результате взаимодействия титана с азотом, освобождающимся при диссоциации нитридов железа. На границе с покрытием имеются поры, способствующие, наряду со снижением низкой микротвёрдости α -Fe, уменьшению адгезии и отслаиванию покрытия. Образование «чёрного» слоя обуславливает формирование пористого покрытия вследствие диффузии азота при диссоциации нитридов, что приводит к снижению микротвёрдости покрытия.

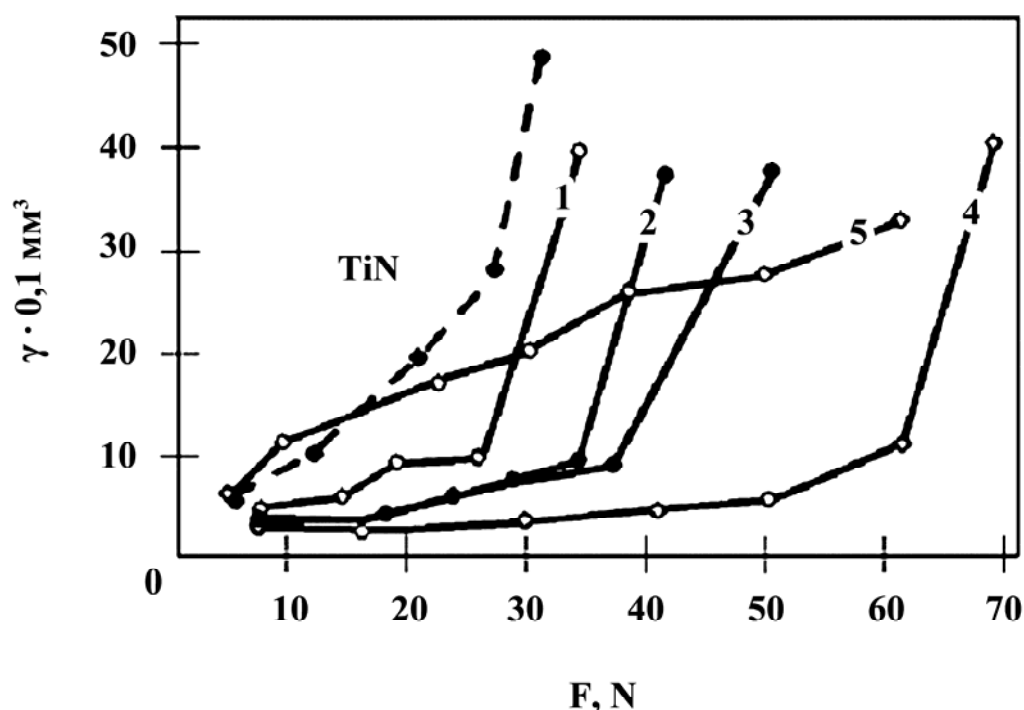


Рис. 6.15. Зависимость износа от нагрузки при сухом трении для различных комбинаций [21]: TiN без азотирования; 1 – TiN- «чёрный» слой 1,5 мкм; 2 – TiN-«чёрный» слой 0,9 мкм; 3 – TiN-нитрид железа; 4 – TiN-слой α -Fe(N); 5 – азотированный слой

Таким образом, в процессе комбинированной обработки могут быть реализованы три её разновидности, при которых получают TiN/«чёрный» слой, TiN/нитриды железа и TiN/раствор α -Fe(N).

Из рис. 6.15 видно, что из всех комбинаций только покрытие TiN с подслоем твёрдого раствора азота в железе, т.е. TiN/ α -Fe(N), обладает максимальными значениями критической нагрузки, при которых покрытие катастрофически разрушается в условиях испытаний на износ.

Несмотря на высокую микротвёрдость нитридного слоя в композиции TiN/нитриды железа, величина критической нагрузки оказывается почти в два раза меньшей, чем в композициях TiN/ α -Fe(N). Это можно объяснить хрупкой природой нитридов железа и большой разницей между величинами сжимающих внутренних напряжений в нитридах и TiN-слое. Кроме того, во избежание диссоциации нитридного слоя осаждение покрытия TiN необходимо производить при температуре ниже 450 °С, а это ухудшает адгезию и снижает стойкостные характеристики композита [17]. Твёрдый раствор азота в железе имеет меньшую микротвёрдость, чем нитридный слой, однако он менее хрупок. Поэтому композиция TiN/ α -Fe(N) обладает большей нагрузочной способностью.

Как упоминалось выше, керамические PVD-покрытия имеют высокий уровень сжимающих напряжений ($\sim 3 \dots 6$ ГПа); величина внутренних сжимающих напряжений в нитридных слоях значительно ниже. После осаждения покрытия на границе раздела возникают растягивающие напряжения, что приводит к падению сжимающих напряжений в подложке на 50 % и, соответственно, к снижению прочности хрупких нитридных слоёв. Нанесение вязкого подслоя титана между подложкой и покрытием приводит к снижению растягивающих напряжений на границе, в результате чего сжимающие напряжения в подложке снижаются только на $\sim 1/3$. С увеличением толщины подслоя Ti растягивающие напряжения на границе с подложкой уменьшаются, а адгезия улучшается. Оптимальной считают толщину 0,1...0,2 мкм; при её дальнейшем увеличении сказывается недостаточная прочность титанового слоя и адгезия снижается. «Чёрный» слой такой же толщины, по-видимому, снижает растягивающие напряжения на границе, но адгезию не увеличивает из-за его низкой прочности, наличия пор в самом слое и в покрытии, а также из-за несоответствия его кристаллической решётки и кристаллической решетки покрытия. В частности, TiN и γ' -Fe₄N имеют ГЦК-решётки с параметрами соответственно 0,42417 и 0,3795 нм [22], а α -Fe – ОЦК-решётку с параметром 0,286 нм.

Как видно из рис. 6.15, система TiN–«чёрный» слой выдерживает малую критическую нагрузку, и эта нагрузка снижается с увеличением толщины «чёрного» слоя.

Для получения азотированных слоев, не содержащих нитридов, процесс необходимо проводить в насыщающей атмосфере ниже порогового азотного потенциала, что в условиях тлеющего разряда не всегда удобно.

При азотировании в двухступенчатом разряде с использованием чистого азота (см. рис. 6.10 и 6.11) нитриды железа также образуются, хотя в значительно меньшей степени, чем при тлеющем разряде. Имеется возможность полностью исключить образование нитридов железа в азотированном слое путём снижения азотного потенциала, например, используя смеси азота с аргоном [24]. При содержании азота в газовой смеси менее 80 % нитриды железа не образуются, однако оптимальным является содержание 60 % азота при азотировании инструментов, предназначенных для непрерывного резания, и 40 % азота - для ударно-прерывистого резания.

Ионное азотирование в тлеющем разряде - достаточно длительный процесс. Оно производится при давлении технологического газа на два порядка большем, чем при нанесении покрытий, что влечет за собой различие в откачном оборудовании. Кроме того, поверхность изделий растравливается ионной бомбардировкой. Все это делает технически невозможным совмещение азотирования и нанесения покрытий в единый технологический процесс. Для проведения комбинированной обработки в случае тлеющего разряда приходится выполнять операции по выгрузке, дополнительной обработке (полированию, мойке и др.), загрузке в другое оборудование, вакуумированию и нагреву изделий.

Комбинированную обработку стальных изделий, включающую азотирование с последующим осаждением керамических покрытий в едином технологическом процессе, удобно производить с использованием ДВДР в вакуумно-дуговых установках, например типа «Булат» [13].

Схема модернизированной установки «Булат» показана на рис. 6.16. С помощью такой установки проводилась комбинированная обработка режущих инструментов из стали Р6М5, которая заключалась в их азотировании и последующем нанесении покрытия TiN в едином технологическом процессе. Камеру откачивали до $1 \cdot 10^{-3}$ Па, напускали в неё азот до давления 0,1...0,5 Па, включали испаритель 2 и подавали на катод испарителя 4 положительное напряжение от источника 7 (положение II переключателя 9). При этом между корпусом вакуумной камеры и катодом испарителя 4, в данном случае служащим анодом, зажигается дуговой газовый разряд, поддерживаемый источником 7. Ток газового разряда 200 А.

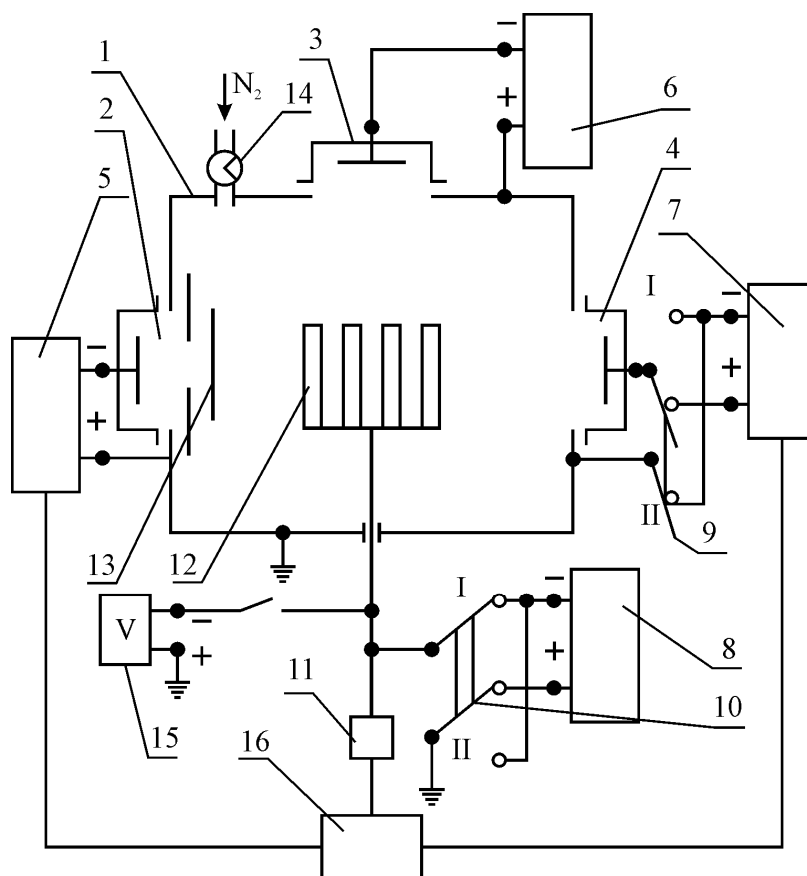


Рис. 6.16. Схема вакуумно-дуговой установки для модифицирования поверхности изделий: 1 – корпус вакуумной камеры; 2, 3, 4 – вакуумно-дуговые испарители; 5, 6, 7 – источники питания испарителей; 8 – источник питания подложки; 9, 10 – переключатели; 11 – поворотное устройство; 12 – обрабатываемые инструменты; 13 – экран, проницаемый для газа и электронов; 14 – система автоматического поддержания давления газа; 15 – генератор высоковольтных импульсов; 16 – блок автоматического управления осаждением многослойных покрытий

На инструменты подавали положительное напряжение переключателем 10, регулируя величину тока в источнике 8 в пределах нескольких десятков ампер с целью поддержания температуры инструментов на уровне 450...500 °С. Электронная бомбардировка обеспечивала нагрев и азотирование инструментов. Азотирование при положительном потенциале позволяет существенно уменьшить вероятность возникновения на инструментах микродуг и избежать ионного растравливания их поверхности. После достижения необходимой толщины азотированного слоя (~ 30 мкм) на инструмент подавали отрицательное напряжение. При продолжающемся азотировании одновременно происходила очистка поверхности ионами азота. После окончания азотирования и очистки поверхности инструментов бомбардировкой ионами азота отключали испаритель 2,

прекращали напуск азота, камеру откачивали до давления $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па, переключатель 9 устанавливали в положение I, на инструмент подавали отрицательное напряжение 1000 В и поочерёдно кратковременно, включая испарители 3 и 4, производили его очистку бомбардировкой ионами титана в течение нескольких минут. Во время очистки температура инструмента не превышала 450 °С. После очистки на инструментах устанавливали отрицательное напряжение 220 В, напускали азот до 0,2 Па, включали оба испарителя титана (3 и 4) и осаждали покрытие TiN в течение 30...60 мин. Во время этой обработки поворотное устройство, на котором установлены инструменты, было включено.

Подобная модернизация согласно этой схеме может быть осуществлена на всякой стандартной вакуумно-дуговой установке.

Структура режущей пластины после дуплексной обработки по режимам, практически исключающим образование «чёрного» слоя, приведена на рис. 6.17 [25]. «Чёрный» слой отсутствует.

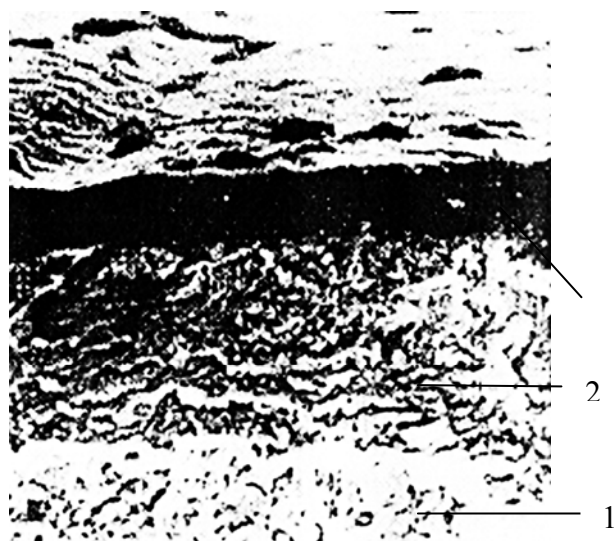


Рис. 6.17. Структура слоёв на поверхности инструмента из стали Р6М5 после азотирования в плазме двухступенчатого разряда и последующего нанесения покрытия TiN.

*1 – сталь Р6М5,
2 – азотированный слой;
3 – покрытие TiN*

На рис. 6.18 и 6.19 приведены результаты испытаний режущих пластин из стали Р6М5 при точении и симметричном фрезеровании. Видно, что инструменты после комбинированной обработки (кривые 1) показывают большую стойкость, чем такие же инструменты с покрытием TiN во всём диапазоне скоростей резания.

Исследование влияния времени азотирования при отрицательном и положительном напряжениях на толщину зоны азотирования показало, что скорость азотирования максимальна в начале процесса и составляет около 1 мкм/мин, а затем снижается. В большинстве случаев для режущих инструментов оптимальной (при обработке в ДВДР) является толщина 40 мкм (рис. 6.20). С дальнейшим увеличением толщины азотированного слоя (больше оптимальной) стойкость пластин Р6М5 с комбинированной обработкой снижается.

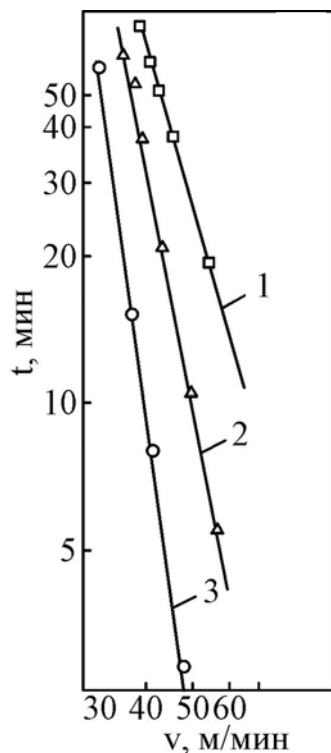


Рис. 6.18. Влияние скорости резания на стойкость режущих пластин из сталей P6M5 (3), P6M5-TiN (2), P6M5-Aз.-TiN (1) при точении стали 45 (HB 180); $s = 0,3$ мм/об, $h = 2$ мм [25]

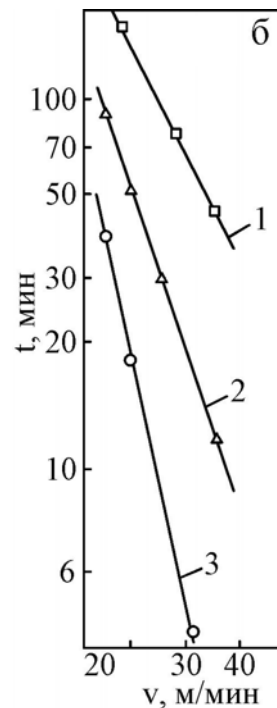


Рис. 6.19. Влияние скорости резания на стойкость режущих пластин из сталей P6M5 (3), P6M5-TiN (2), P6M5-Aз.-TiN (1) при симметричном торцевом фрезеровании стали 40X (HB 200). $v = 40$ м/мин, $s = 0,3$ мм/об, $h = 2$ мм [25]

Оптимальное время азотирования и время нанесения покрытий близки по величине (30...60 мин в зависимости от вида инструмента и условий резания). Небольшое количество нитридов (из-за низкого давления азота), возможность осаждения покрытий при температуре ниже 400 °С и сохранения морфологии поверхности после азотирования позволяют осуществить непрерывный цикл комбинированной обработки в едином технологическом процессе. Такой процесс оказывается экономически оправданным благодаря существенному сокращению всего цикла обработки и повышению скорости азотирования, исключению этапов подготовки (механической обработки, мойки) азотированной поверхности перед нанесением покрытия, охлаждения, выгрузки, загрузки и нагрева изделий, как это происходит при комбинированном процессе с отдельными технологическими операциями (с азотированием и нанесением покрытия).

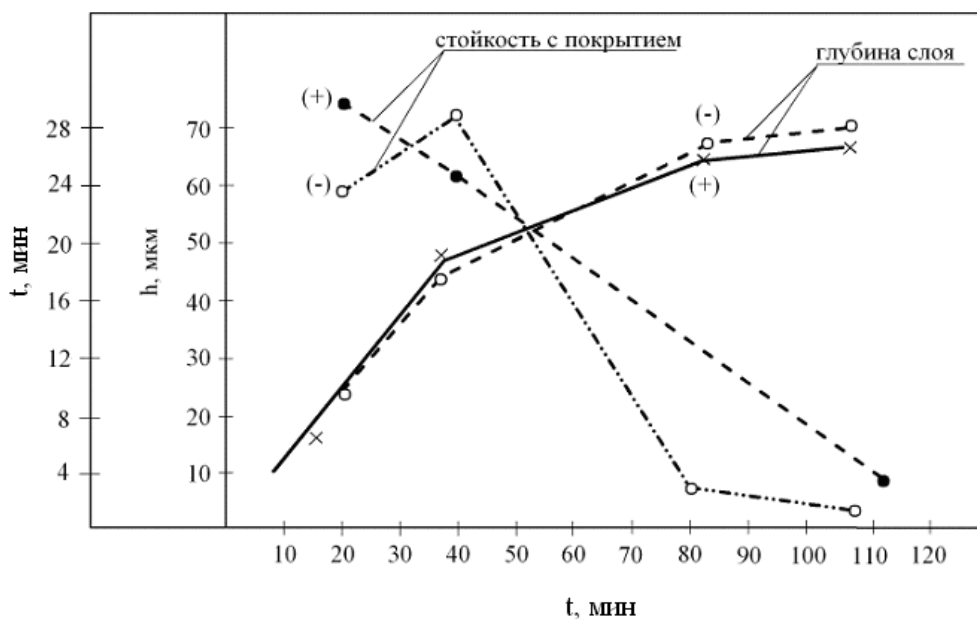


Рис. 6.20. Зависимость стойкости пластин Р6М5, азотированных в режимах (+) и (-) с покрытиями TiN от времени азотирования

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Sun, A. Bloyce and T. Bell. Finite element analysis of plastic deformation of various TiN coating/substrate systems under normal contact with a rigid sphere // Thin Solid Films. 1995, v. 271, p. 122 – 131.
2. M.Bader, H.-J.Spies, K.Hock, E.Broszeit, H.-J. Schroder. Properties of duplex treated (gas-nitriding and PVD-TiN, Cr2N) low alloy steel// Surface and Coatings Tecnollogy. 1998, v. 98, p.891-896.
3. T. Bell, H. Dong and Y. Sun. Realising of the potential of duplex surface engineering // Tribology International. 1998, v.31, № 1-3, p.127-137.
4. Andre Anders. Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition. John Wiley & Sons, inc, 2000.
5. S.H.N. Lim, D.G. McCulloch, M.M.M. Bilek, D.R. McKensie. Minimisation of intrinsic stress in titanium nitride using a cathodic arc with plasma immersion ion implantation // Surface and Coatings Technology. 2003, v. 174-175, p. 76 – 80.
6. B. Edenhofer. Physikalische und metallkundliche Vorgänge beim Nitrieren in Plasma einer Glimmentladung // Harterei-Technische Mitteilungen. 1974, Bd. 29, №2, S. 105-112.
7. Б.Н. Арзамасов, А.Г. Братухин, Ю.С. Елисеев, Т.А. Панайоти. Ионная химико-термическая обработка сплавов. М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 1995, 400 с.
8. N. Renevier, P. Collignon, H. Michel, T. Czerwicz. New trends on nitriding in low pressure arc discharges studied by optical emission spectroscopy // Surface and Coatings Technology. 1996, v. 86/87, p. 285-231.
9. G.G. Tibbets. Role of nitrogen atoms in “ion-nitriding” // J. Appl. Phys.. 1974, v. 45, N 11, p. 5072-5073.

10. Ю.Е. Крейндель, Л.П. Пономарёва, В.П. Пономарёв, А.И. Слосман. Об азотировании анода в тлеющем разряде // Электронная обработка материалов. 1983, № 4 (118), с. 32-34.
11. Патент України № 8624. Спосіб обробки металічних виробів / С.Н. Григор'єв, А.А. Андреев, А.С. Верещака, Л.П. Саблев, Р.І. Ступак // Бюл. 1996, №3.
12. Pat. USA 5.503.725. Method and device for treatment of products in gas-discharge plasma / L.P. Sablev, A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, A.S. Metel. 1996.
13. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.П. Руденко Модернизация вакуумно-дуговых установок для синтеза покрытий и азотирования методом ионной имплантации и осаждения // Физическая инженерия поверхности. 2006, т.4, №3-4, с.136–142.
14. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев. О роли атомарного азота при химико-термической обработке сталей в газовом вакуумно-дуговом разряде // Сб. докл. 5-й Межд. конф. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов», Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, ч. 1, с. 246 - 250.
15. Н.С. Ломино, В.Д. Овчаренко, Г.Н. Полякова, А.А. Андреев, В.М. Шулаев. Межэлектродная плазма вакуумной дуги в атмосфере азота // Сб. докл. 5-го Межд симпозиума «Вакуумные технологии и системы», ISVTE-5. Харьков, 2002, с. 202 - 222.
16. W.S. Baek, S.C. Kwon, J.J. Rha, B.G. Chae, J.Y. Lee. Formation mechanism of a black layer between TiN and ion-nitrided steel treated in a duplex process // Thin Solid Films. 2003, v. 429, p. 174 - 178.
17. Y. Sun and T. Bell. Plasma surface engineering of low alloy steel // Materials Science and Engineering. 1991, v. A 140, p.419 - 434.
18. А.С. Верещака. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. М.: «Машиностроение», 1993, 336 с.
19. J. Slucke, L. Sprode and J. Agren. Nitrocarburising and ternary Fe-N-C phase diagram // Scandinavian Journal of Metallurgy. 1988, v. 17, p. 122 – 126.
20. В.С. Коган, А.А. Сокол, В.М. Шулаев. Влияние вакуумных условий на формирование структуры конденсатов. I. Взаимодействие активных газов с металлическими плёнками: Обзор. М.: ЦНИИатоминформ, 1987.
- 21 Y. Sun and T. Bell. Combined Plasma Nitriding and PVD Treatments // Trans. Inst. of Met. Finishing . 1992, v. 70(1), p. 38 - 44.
22. Woon-Seung Baek, Sik-Chol Kwon, Jai-Joung Lee, Sang-Ro Lee, Jong-Joo Rha, Kce-Seok Nam. The effect of Ti ion bombardment on the interfacial structure between TiN and iron nitride // Thin Solid Films. 1998, v. 323, p. 146 - 152.
23. Woon-Seung Baek, Sik-Chol Kwon, Jai-Joung Lee, Jong-Joo Rha, Kce-Seok. Nam A study of the interfacial structure between the TiN film and

the iron nitride layer in a duplex plasma surface treatment // Surface and Coatings Technology. 1999, v.114, p. 94 - 100.

24. С.Н. Григорьев, М.А. Волосова, В.Н. Климов. Модификация поверхности режущего инструмента из быстрорежущей стали путём вакуумно-плазменной обработки // Физика и химия обработки материалов. 2005, № 5, с. 11 – 18.

25. А.А. Андреев, В.В. Кунченко, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев. Дуплексная обработка инструментальных сталей в вакууме // Сб. докл. Межд. конф. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении», Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001, ч. 2, с. 48 - 56.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

7.1. Введение

Наноструктурные покрытия имеют большие потенциальные возможности для улучшения эксплуатационных свойств различных поверхностей и являются активно развивающимся направлением в области инженерии поверхности.

Качественным прорывом в поиске новых сверхтвердых покрытий и совершенствования вакуумно-дуговой технологии их синтеза стало появление концепции наноматериалов. Впервые концепция была отчетливо сформулирована Г. Глейтером, который ввел в научный оборот вначале термин «нанокристаллические материалы», затем - «наноструктурные», далее - «нанофазные», «нанокомпозитные» и т.д. [1, 2]. Главный акцент был сделан на решающей роли бесчисленных поверхностей раздела в наноматериалах как на фундаментальной основе для существенного улучшения свойств твердых тел.

Наноструктура считается одним из состояний материала [1-8] наряду с аморфным, крупнозернистым кристаллическим и монокристаллическим. Межзеренные и межфазные границы кристаллической структуры являются двумерными дефектами этой структуры. Именно высокая плотность границ трансформирует микрокристаллическую структуру в новый тип структуры – наноструктуру. Наноструктурные покрытия могут быть определены как покрытия, имеющие более высокую плотность границ зерен или межфазных границ, при этом размерность структурных элементов (средний размер зерен хотя бы в одном направлении, толщина слоев и т.п.) должна находиться в наномасштабном диапазоне (менее 100 нм) [4].

Межфазные границы являются естественными элементами структуры в многофазных нанокпозиционных покрытиях. Нанокристаллические структуры могут быть представлены как смесь двух структурных компонентов: нанозерен с кристаллической решеткой и межкристаллитных границ. Средняя атомная плотность границ ниже, чем в атомной решетке и может составлять 70...80 % атомной плотности кристаллической решетки [8].

Свойства зерен отличаются от свойств границ, поэтому нанокристаллические покрытия можно рассматривать как двухкомпонентные структуры, даже в случае одной фазы, т.е. смеси нанокристаллов и границ зерен [9]. Уменьшение размеров зерен приводит к увеличению объемной доли атомов, расположенных в границах. Было установлено, что объемная доля атомов в границах составляет ~ 87,5 % для материалов с размерами зерен 2 нм, ~ 44 % – для зерен с размером 3 нм, ~ 50 % – для зерен с размером 5 нм, ~ 30 % – для зерен с размером 10 нм и ~ 3 % – для зерен с размером 100 нм [10].

Таким образом, среди главных признаков наноструктурных покрытий являются следующие:

- зерна/слои ограничиваются размерами менее 100 нм, по крайней мере, в одном направлении;
- существенная часть атомов сосредоточена в межфазных границах и тройных сочленениях зерен [4].

Необходимо также иметь в виду что, компактное поликристаллическое твердое тело переходит в категорию наноматериалов не только из-за ультрадисперсного строения, но и потому, что средний размер зерен (кристаллитов) соизмерим с характерным корреляционным масштабом какого-либо физического процесса. При уменьшении среднего размера зерен до некоторой критической величины в поликристаллическом наноматериале должна происходить смена механизма протекания этого физического процесса (переход через особую точку). В случае деформационного «поведения» наноматериалом можно считать любое компактное поликристаллическое твердое тело со средним размером зерен, при котором наблюдается смена дислокационного механизма пластической деформации на иной, например, зернограницный. Строение и природа межкуристаллитных границ в этом случае становятся ключевыми факторами, определяющими процесс пластической деформации. В этом случае работает концепция Глейтера.

Указанный эффект особо ярко выражен при размерах кристаллических зерен материала покрытия порядка нескольких десятков нанометров (рис. 7.1) [11].

Отношение Холла-Петча, примененное к твердости, показывает, что твердость поликристаллического материала увеличивается, когда уменьшаются размеры зерен:

$$H = H_0 + k_H/d^{1/2},$$

где H – твердость материала; H_0 – твердость монокристалла; k_H – константа интенсивности Холла-Петча; d – средний размер зерен.

Эта зависимость была получена для обычной крупнозернистой мягкой стали, однако соотношение Холла-Петча выполняется для микротвердости также и в нанометровом диапазоне размеров зерен, хотя эти зависимости выражены значительно слабее, чем для крупнозернистых материалов.

Измельчение зеренной структуры материала покрытия сопровождается ростом твердости до некоторого критического среднего размера нанозерна. При наноразмерах зерен отношение Холла-Петча уже не работает, так как упрочнение по Холлу-Петчу обусловлено механизмами размножения и распространения дислокаций, но если размер зерен меньше определенного значения, они свободны от дислокаций. Критический размер зерен [12] равен

$$d_c = Gb/[(1-\nu)H,$$

где G – модуль сдвига; b – численное значение вектора Бюргерса; H – твердость; ν – отношение Пуассона.

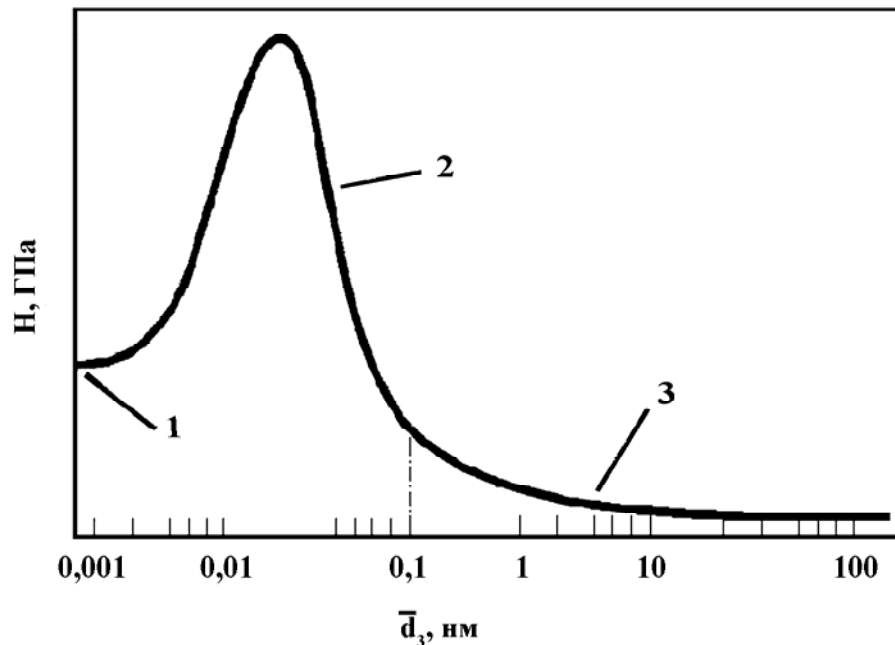


Рис. 7.1. Зависимость твердости материала от среднего размера зерен: 1 – аморфный материал; 2 – наноструктурный материал; 3 – массивный материал

Для зерен меньших критического значения должно происходить снижение твердости материала из-за действия нового деформационного механизма, т.е. происходит инверсия отношения Холла-Петча.

Предполагается [13], что при очень малых размерах зерен, стремящихся к аморфному состоянию ($d < d_c$), наблюдается зернограничное скольжение или вращение зерен. Этим объясняется смягчение наноматериалов при очень малых размерах зерен. Также предполагается, что смягчение очень мелких зерен может быть связано с высоким коэффициентом диффузии в нанокристаллических материалах.

Повышение твердости происходит в случае, если размер зерен выше критического значения, но в этом диапазоне твердость увеличивается с уменьшением размера зерен, причем оптимальный размер нанозерен различается для разных материалов. Главным принципом получения сверхтвердости в наноструктурных покрытиях является создание структуры с нанозернами, свободными от дислокаций, или с небольшим их количеством, и этот фактор более важен, чем величина межатомных связей в кристаллической решетке [4]. Установлено [6], что источники размножения дислокаций не могут действовать в нанозернах с размерами менее 10 нм, такие нанозерна свободны от дислокаций и имеющиеся дислокации не являются стабильными – выталкиваются, например, в аморфную матрицу и

исчезают, а сама аморфная матрица приспособляется к несоответствиям кристаллических решеток случайно ориентированных нанокристаллитов. В таких покрытиях распространение нанотрещины в аморфной матрице ограничивается 2...4 нм, что является максимальным расстоянием между соседними нанозернами. Именно поэтому аморфная матрица должна быть в виде тонкой прослойки между нанозернами [14]. При синтезе сверхтвердых нанокристаллических покрытий необходимо учитывать следующие факторы: рекомендуется использовать тройную систему, что позволяет формировать аморфно-нанокристаллический композит с резкой межфазной границей; межфазная энергия когезии должна быть высокой; фазы, формирующие нанозерна, должны быть твердыми; нанесение покрытий необходимо осуществлять при относительно низких температурах, чтобы избежать взаимной диффузии [4].

На основе таких нанокompозитных структур удалось синтезировать покрытия нового поколения с твердостью 40...100 ГПа. Для сравнения отметим, что до этого момента твердостью около 100 ГПа обладал только природный алмаз. Нанокompозитные покрытия могут быть высокотвердыми, сверхтвердыми и ультратвердыми. Основные усилия исследователей и разработчиков в настоящее время направлены на изучение процессов синтеза сверхтвердых и ультратвердых нанокompозитных покрытий, обладающих определенной ударной вязкостью.

Второй подход связан с формированием наноструктурной композиции, в которой зерна нанокристаллической фазы внедрены в аморфную или нанокристаллическую матрицу. Целый ряд твердых материалов может быть использован для создания таких композиций. На сегодняшний день одним из наиболее удачных примеров такой композиции является система нк-TiN/a-Si₃N₄.

На рис. 7.2 приведена зависимость микротвердости нанокompозиционного материала системы нк-TiN/a-Si₃N₄ в зависимости от содержания нитрида кремния в материале покрытия (где нк – нанокристаллическое, а – аморфное состояние фаз). Структура покрытий, полученных без легирования, представляет собой поликристаллический нитрид титана со средним размером столбчатых зерен несколько сотен нанометров в высоту и несколько десятков нанометров в диаметре (см. фрагмент А на рис. 7.2). Введение даже небольших количеств нитрида кремния в процессе конденсации покрытия приводит к дополнительному измельчению структуры и резкому росту твердости.

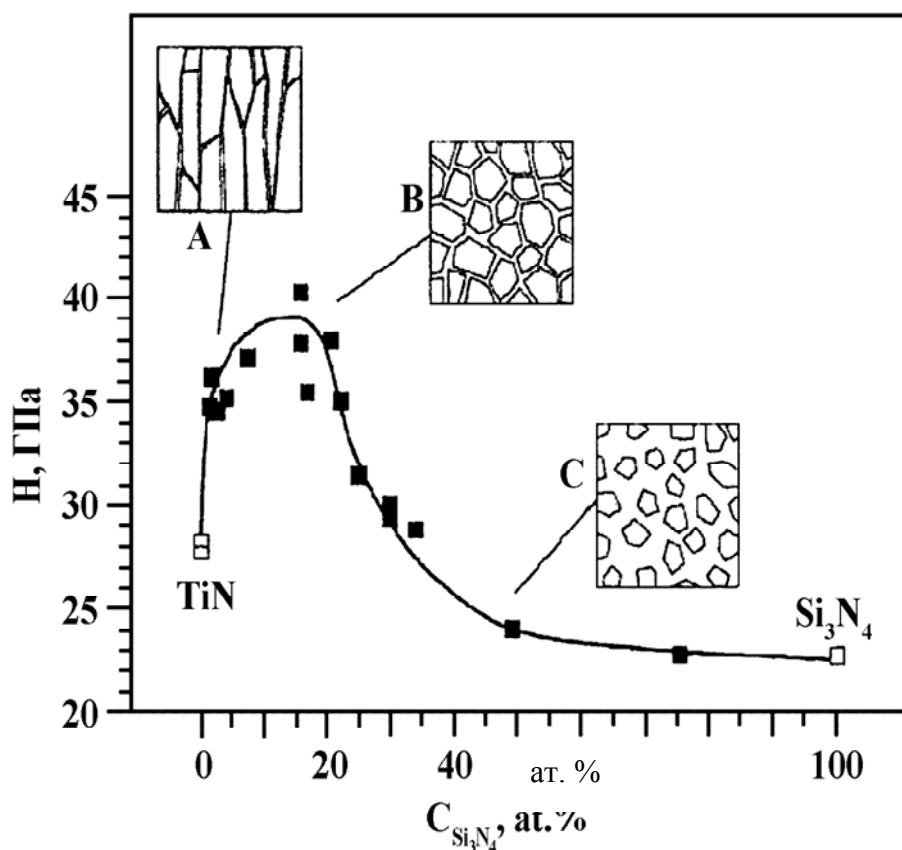


Рис. 7.2. Влияние концентрации нитрида кремния на твердость для системы нк-TiN/a-Si₃N₄ [15]

Измельчение структуры обусловлено в основном двумя механизмами. Во-первых, обволакивание нанокристаллов нитрида титана наноразмерными слоями нитрида кремния, подавляет рекристаллизацию нанозерен TiN с ростом толщины покрытия (см. фрагмент В на рис. 7.2). Во-вторых, синтез нанофазы нитрида кремния в процессе непрерывного осаждения покрытия способствует возникновению дополнительных центров зарождения нанокристаллов TiN. Таким образом, легирование покрытия нитридом кремния до определенной концентрации стимулирует измельчение зеренной структуры нитрида титана. При содержании 15...20 ат.% аморфной фазы нитрида кремния в материале покрытия средний размер нанокристаллов TiN не превышает 7 нм. Нанокристаллы такого размера слишком малы для активации дислокационных источников. Это обстоятельство приводит к снижению пластичности и повышению твердости покрытий.

При механической нагрузке такой материал может релаксировать путем взаимного скольжения нанозерен, т.е. путем вращательного перемещения одиночных недеформированных нанокристаллов нитрида титана относительно друг друга в аморфной матрице. Подобный процесс требует больше энергии, чем деформация в результате движения дислокаций, что коррелирует с повышением твердости материала покрытия. Оценки среднего расстояния между зернами нитрида титана

свидетельствуют о том, что для достижения максимально высоких механических свойств покрытия, нанокристаллы TiN должны быть разделены между собой лишь несколькими мономолекулярными слоями нитрида кремния. С увеличением концентрации аморфной фазы нитрида кремния в покрытиях среднее расстояние между нанозернами TiN становится достаточным для возникновения и развития трещин в аморфной матрице. При этом твердость покрытия с преобладанием аморфной фазы нитрида кремния монотонно приближается к твердости массивного нитрида кремния (см. фрагмент С на рис. 7.2).

При исследовании свойств наноструктурных покрытий необходимо обратить внимание на следующее. Механические свойства наноструктурных покрытий характеризуются твердостью H , коэффициентом упругого восстановления W_e , приведенным модулем Юнга $E^* = E/(1 - \nu^2)$, где E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона. Эти величины можно определить наноиндентированием. Для получения достоверных результатов эти измерения следует проводить при определенных условиях [7]. Необходимо, чтобы толщина покрытия составляла не менее 5 мкм, глубина погружения индентора – не более 5 % от толщины покрытия, выдержка под нагрузкой – не менее 60 с, расчёт механических характеристик следует производить при максимальной нагрузке. В противном случае измерения будут неточными. Измерения на микротвёрдомере с пирамидой Виккерса дают ещё более неточные результаты. Например, для нанокompозитного покрытия TiN/Si₃N₄ толщиной 4 мкм на подложке из нержавеющей стали твердость, измеренная наноиндентором, составила 45 ГПа (при максимальной нагрузке 35...70 мН), в то время как твердость, измеренная по Виккерсу, оказалась 60...80 ГПа.

Как правило, твердость и модуль Юнга коррелируют в определенной степени. Зная эти величины, можно оценить уровень сопротивления покрытия пластической деформации, который тем выше, чем больше отношение H^3/E^{*2} . Обычно это отношение составляет 0,15...1,52 ГПа [16]. Например, для двухфазных нанокристаллических покрытий TiC-TiB₂ отношение H^3/E^{*2} составило 1,575 ГПа при твердости около 75 ГПа [17]. Для повышения сопротивления пластической деформации нужно при высокой твердости стремиться к минимально возможному модулю Юнга, что, в частности, имеет место при размерах зёрен менее 10 нм. Например, путём оптимизации наноструктуры и двухосных напряжений из-за уменьшения размеров зёрен в покрытиях стехиометрического нитрида титана твердость покрытий (H) была увеличена с 33 до 56 ГПа, в то время как приведенный модуль Юнга (E^*) изменился с 402 до 480 ГПа. Таким образом, отношение H^3/E^{*2} увеличилось с 0,222 до 0,806 ГПа [17].

Одним из основных технологических способов управления размерами и ориентацией зёрен является ионная бомбардировка. Рассмотрим её влияние на размеры зёрен.

7.2. Измельчение зерен ионной бомбардировкой

С помощью ионной бомбардировки можно обеспечить существенное уменьшение размеров зерен. Кинетическая энергия бомбардирующих ионов превращается в тепловую в нанолокальных объёмах, которые затем охлаждаются с крайне высокими скоростями - около 10^{14} K/c [16]. Ионная бомбардировка в процессе осаждения также увеличивает плотность центров зародышеобразования, подвижность атомов, уменьшает количество вакансий и пор, вводит тепловую энергию непосредственно в поверхностную зону, стимулируя протекание реакций и диффузионных процессов. Для каждой температуры и типа соединения существует определённый интервал энергий осаждаемых частиц, в котором взаимоконкурирующие процессы зарождения, поверхностной подвижности и аннигиляции радиационных дефектов приводят к наиболее совершенной структуре. В частности, ионная бомбардировка приводит к уменьшению размеров зёрен, способствует формированию нанокристаллических плёнок. Регулируя энергию и плотность потока бомбардирующих ионов, можно управлять размерами зёрен и кристаллитов в них.

Рассмотрим примеры конкретного влияния энергии ионов на размеры кристаллитов при осаждении вакуумно-дуговых покрытий TiCrN и CrN.

На рис. 7.3 приведены кривые зависимости размеров кристаллитов TiCrN от потенциала подложки. Видно, что минимальные размеры кристаллитов находятся в пределах 8...10 нм при потенциале подложки около 200 В (в данном случае и в дальнейших примерах имеется в виду отрицательный потенциал, ускоряющий положительные ионы к подложке). При дальнейшем повышении потенциала размеры кристаллитов увеличиваются, вероятно, за счёт повышения температуры в зоне конденсации. При этом кристаллиты покрытия, осаждённого на подложке из твёрдого сплава, несколько больше, чем на подложке из быстрорежущей стали.

Другим примером управления размерами кристаллитов в субмикрозернистых покрытиях является изменение энергии бомбардирующих ионов при осаждении однослойного покрытия CrN вакуумно-дуговым способом [19]. Размеры кристаллитов CrN снижаются от 45 до ~ 8 нм с увеличением потенциала подложки в пределах 0...150 В; при дальнейшем увеличении энергии намечается тенденция к их росту (рис. 7.4).

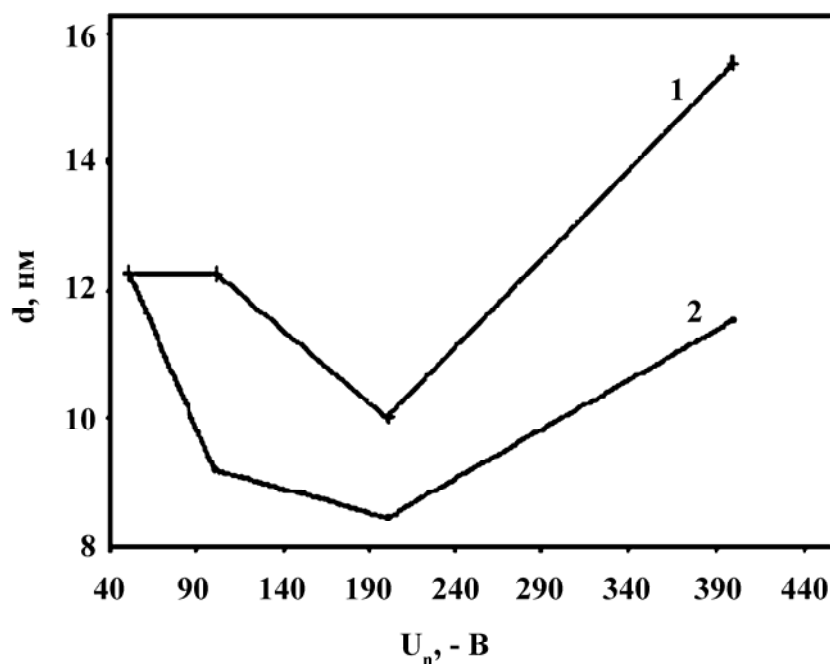


Рис. 7.3. Зависимость размеров кристаллитов покрытия TiCrN от потенциала подложки из твёрдого сплава (1) и быстрорежущей стали (2). Ток дуги - 85 А, давление азота - 7 Па [18]

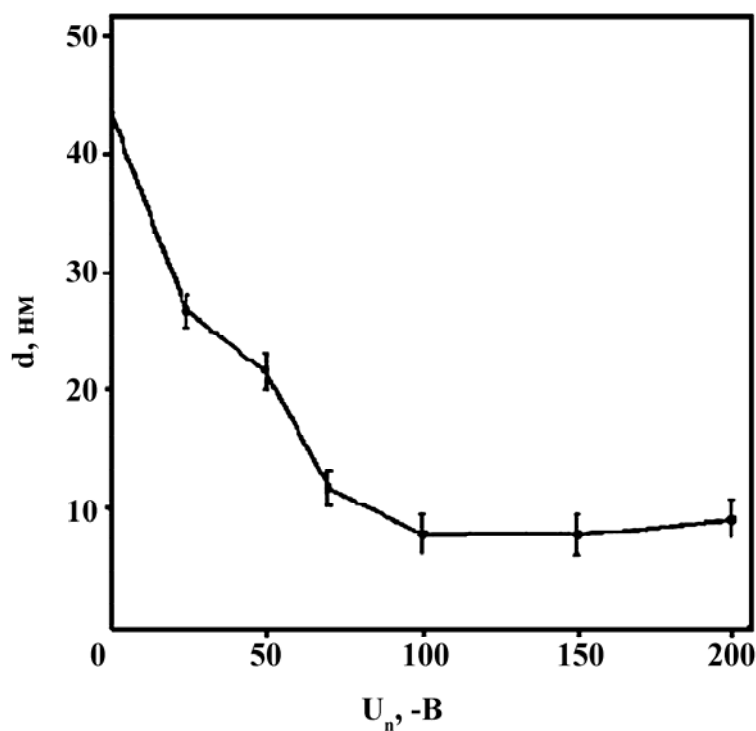


Рис. 7.4. Зависимость размеров кристаллитов покрытий CrN от потенциала подложки. Давление азота - 1,6 Па, ток дуги - 80 А [19]

Протекание рекристаллизационного процесса происходит из-за возрастания температуры в поверхностном слое, который разогревается под воздействием ионной бомбардировки (рис. 7.5). Энергия ионов увеличивается с ростом потенциала, приложенного к подложке.

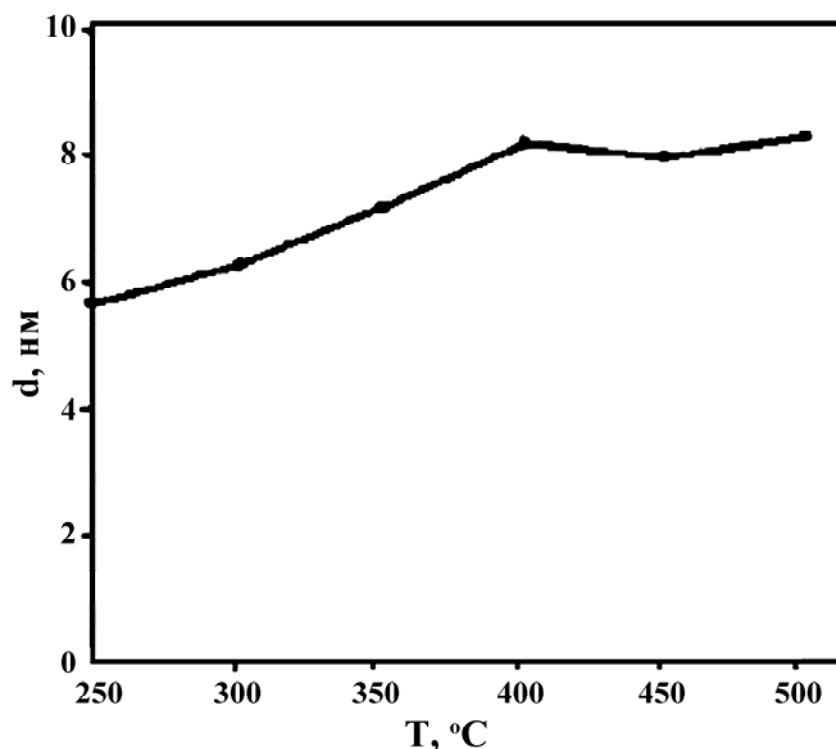


Рис. 7.5. Зависимость размеров кристаллитов покрытий CrN от температуры подложки. Давление азота - 1,6 Па, ток дуги - 80 А [19]

Из этих примеров видно, что на размеры кристаллитов влияет не только энергия ионов, но и состав покрытия, материал и температура подложки, давление газа. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо оптимизировать процесс осаждения для достижения желательных результатов.

7.3. Нанослойные композиционные покрытия

Идея увеличения прочности покрытий заключалась в создании слоистых покрытий с чередующимися слоями металлов, с сильно различающимися упругими свойствами и близкими коэффициентами термического расширения. Если структурный элемент состоит из чередующихся слоев двух различных материалов в пределах наномасштабной толщины, покрытие называется нанослойным композиционным. Такие структуры также получили название гетероструктур или сверхрешёток.

Имеется несколько подходов для объяснения эффекта сверхтвёрдости в нанослойных композиционных покрытиях, а именно: распределение деформаций внутри нанослоев; различие модуля упругости нанослоев; несоответствие решеток нанослоев и т.п. Нанослойные композиционные покрытия, состоящие из периодически повторяющихся двух высокопрочных материалов, обладают высокой твердостью потому, что чередующиеся поля напряжений в нанослоях

являются барьерами для любого движения дислокаций. Различие в модуле сдвига означает, что дислокации имеют более низкую упругую энергию в фазе с более низким модулем, а нанослой, имеющий более высокий модуль, играет роль второй фазы, действующей как упругий барьер, препятствующий движению дислокаций. Повышение твердости достигается вследствие того, что предотвращается движение дислокаций через межфазную границу от более мягкого материала в более твердый и облегчается их движение от более твердого материала, который поэтому освобождается от них или, по крайней мере, имеет минимальное их количество [4, 20].

Несоответствие решеток двух фаз также является фактором, препятствующим движению дислокаций, что приводит к тому, что один из слоев должен быть растянут, а другой - сжат [21]. Эти деформации препятствуют движению дислокаций через межфазную границу и поэтому увеличивают твердость покрытий. Модуль упругости при этом оказывается в 2-3 раза больше, чем у гомогенных покрытий такого же среднего состава. Подложка также накладывает дополнительную деформацию на нанослой. Установлено, что диффузия между прилежащими слоями оказывает большое влияние на качество нанослойного покрытия [22]. Практически, чтобы получить нанослойное покрытие с высокой твердостью, обе фазы должны быть относительно твердыми [4].

В случае с нанослойными покрытиями, осаждёнными из материалов с твердостью ≥ 20 ГПа, таких, как нитриды переходных металлов, было достигнуто двукратное увеличение твердости, т.е. достигнута твердость ≥ 40 ГПа. Максимальная твердость, полученная для TiN/NbN с периодом 4 нм, составила 50 ГПа, для TiN/VN – около 55 ГПа [7].

Покрyтия TiN/AlN, осаждённые магнетронным способом, показали существенное увеличение твердости, адгезии и износа при периодах слоёв $\leq 3,6$ нм (рис. 7.6, 7.7) [23]. Это объясняется тем, что при периоде 3,6 нм вюрцитоподобная решётка AlN начинает преобразовываться в решётку типа NaCl, и при периодах $> 2,4$ нм решетка полностью становится таковой. При этом покрытия с периодом $\geq 6,4$ нм имеют твердость меньшую, чем твердость однослойного TiN. С увеличением периода $> 3,6$ нм критическая нагрузка покрытия снижается до уровня однослойного TiN, а затем ещё раз существенно снижается при увеличении периода > 50 нм. Однако, как видно из рис. 7.7, в пределах периода ≤ 50 нм износ меняется незначительно и, следовательно, можно предположить, что при нанесении таких покрытий на изделия сложной формы неизбежные изменения периода слоев покрытий в определённом диапазоне не будут существенно сказываться на их эксплуатационных характеристиках.

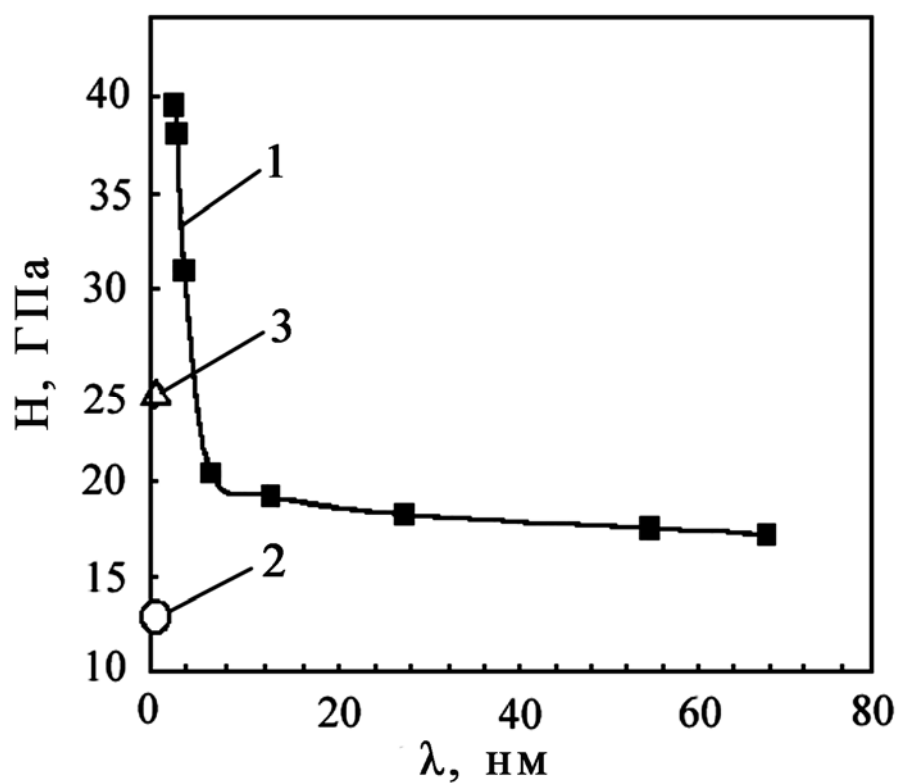


Рис. 7.6. Зависимость твёрдости (по Кнупу) многослойных покрытий TiN/AlN от периода слоёв (1). Для сравнения приведена твердость для TiN (2) и массивного AlN (3) [23]

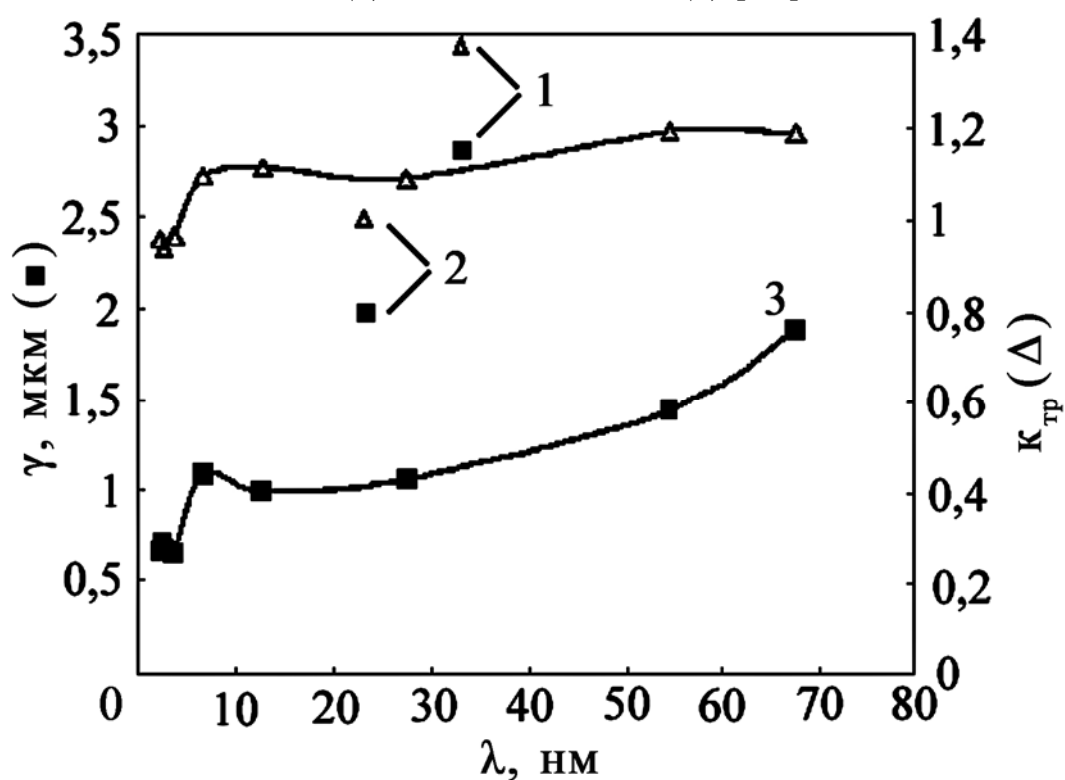


Рис. 7.7. Зависимость износа (■) и коэффициента трения (Δ) от периода величины слоев в покрытии TiN/AlN: 1 – подложка без покрытия; 2 – покрытие TiN; 3 – покрытие TiN/AlN [23]

Наноструктурные многослойные покрытия TiN/AlN, осаждённые магнетронным способом, показали хорошие результаты при микросверлении и точении по сравнению с однослойными TiN. В частности, при сверлении стеклопластика свёрлами диаметром 0,3 мм ($n = 100$ тыс. об./мин, $s = 6,8$ м/мин) стойкость свёрл с покрытиями TiN/AlN (период 3,6 нм) оказалась на 40 % больше, чем у свёрл без покрытий, и на ~ 25 % больше, чем у свёрл с однослойными покрытиями TiN [24].

Хорошие результаты показали вакуумно-дуговые многослойные покрытия CrN/TiN и TiN/AlTiN, осаждённые на инструменты из твёрдого сплава. При скоростном точении сплава Inconel 718 и скоростном фрезеровании алюминия покрытие TiN/AlTiN оказалось несколько лучше, чем CrN/TiN. Оптимальный период слоёв составил менее 8 нм [25].

На твёрдосплавные концевые фрезы диаметром 8 мм были нанесены многослойные покрытия TiAlYN/VN с периодом 3,6 нм. При обработке стали EN24 (HRC 38 скорость резания – 385 м/мин, подача – 0,2 мм/об, глубина 3,8 мм) стойкость фрезы без покрытия составила 7 мин, с покрытием TiCN – 53 мин, с покрытием TiAlYN/VN – 141 мин [26].

Поскольку характеристики плёнок, кроме прочих условий, зависят от периода слоёв, при их нанесении на конкретные изделия сложной формы появляются трудности с обеспечением равномерности их свойств. С этой точки зрения более удобны монослойные нанокompозитные покрытия.

7.4. Нанокompозиционные покрытия

Более удобны для практического использования являются монослойные нанокристаллические покрытия. Аморфно-нанокристаллическое композиционное покрытие (см. рис. 7.2) состоит из нанокристаллов, внедрённых в аморфную или нанокристаллическую матрицу, которая выглядит, как границы зерен [27]. При этом объемная доля зерен сравнима с долей границ.

Двухфазные твёрдые и сверхтвёрдые нанокompозиционные покрытия можно разделить на два типа: первый тип нанокompозиций – нк-MeN/твёрдая фаза (например, α -TiB₂, α -Si₃N₄) – и второй тип – нк-MeN/мягкая фаза (например, Cu, Ag, Ni, Co), где нк- и α - соответственно нанокристаллическая и аморфная фазы; Me – металлы Ti, W, Zr, Cr, Al, Mo и др., образующие твёрдые нитриды. Твёрдость плёнок в обеих группах, т.е. нанокompозитов типа нк-MeN/ α -твёрдая фаза и нк-MeN/металл может составлять от ~ 10 до 70 и 55 ГПа соответственно. Нанокompозиты с $H > 70$ ГПа являются многофазными покрытиями на основе тройных и четверных сплавов, таких, как Ti-Si-N или Ti-Al-V-N.

7.4.1. Покрyтия типа нк-MeN/металл

Рассмотрим несколько примеров покрытий MeN/металлическая фаза, в частности покрытия TiN/Cu, ZrN/Cu, AlN/Cu, CrN/Ni, ZrN/Ni, TiN/Ag. Для их нанесения использовали ионное распыление мишеней из меди и титана с применением источника Кауфмана [28], магнетронный способ (например, [29, 30]), вакуумно-дуговой способ [31] или вакуумно-дуговое испарение титана и магнетронное распыление меди [32].

Согласно [28] при добавлении в покрытие TiN в процессе осаждения 1,5 ат. % Cu размеры зёрен сохраняются на уровне 22 нм, сохраняется и ориентация зёрен (111) (рис. 7.8).

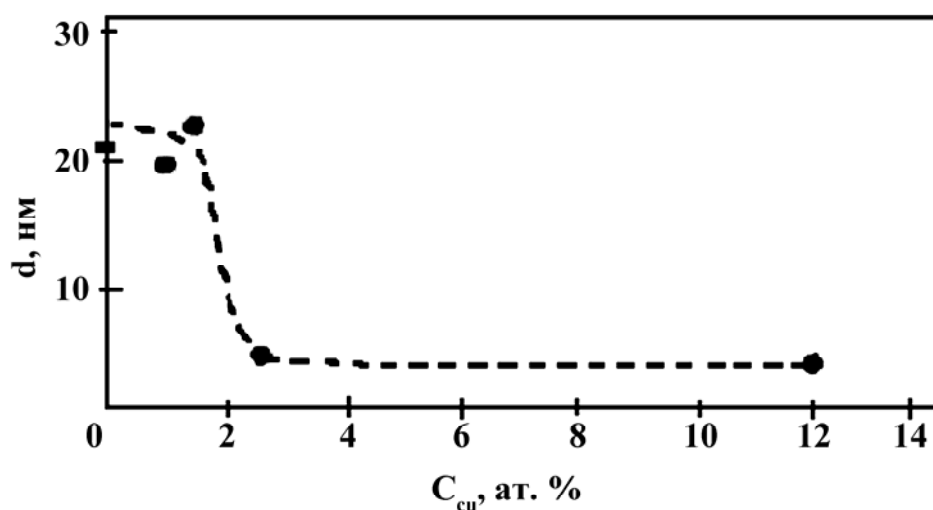
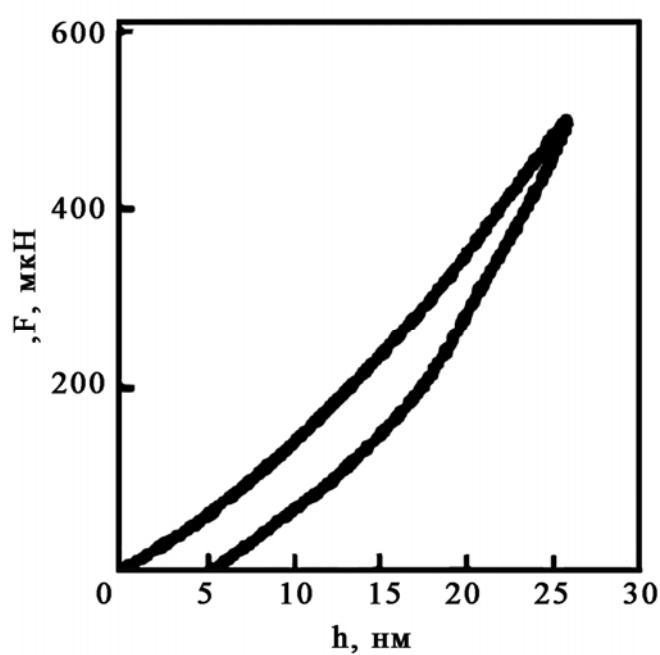


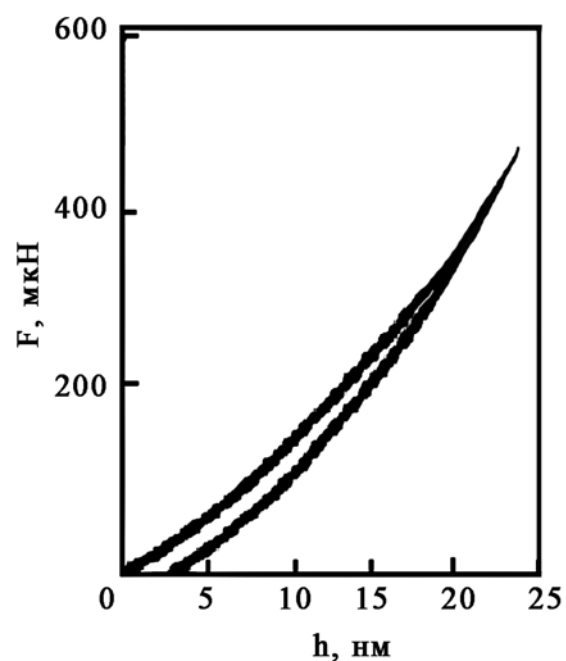
Рис. 7.8. Размеры зёрен TiN/Cu в зависимости от содержания меди [28]

Медь рентгенографически не видна. При этом увеличивается твёрдость от 22 до 30 ГПа и внутренние напряжения. Покрытие обладает большим коэффициентом упругого возврата (91 %), чем чистый TiN. При увеличении содержания меди до ~ 2 ат. % и более размеры зёрен снижаются примерно до 5 нм, уменьшаются внутренние напряжения и твёрдость до 10...12 ГПа, ориентация зёрен TiN и Cu становится хаотичной. При содержании меди около 12 ат. % сохраняются малые размеры зёрен, низкие внутренние напряжения и низкая твёрдость. Уровень пластической деформации составляет 53 %, почти как у чистой меди (рис. 7.9). Присутствие атомов меди (≥ 2 ат. %) на поверхности растущих зёрен TiN приводит к их измельчению, однако увеличивает пластичность покрытий скольжением по границам зёрен.

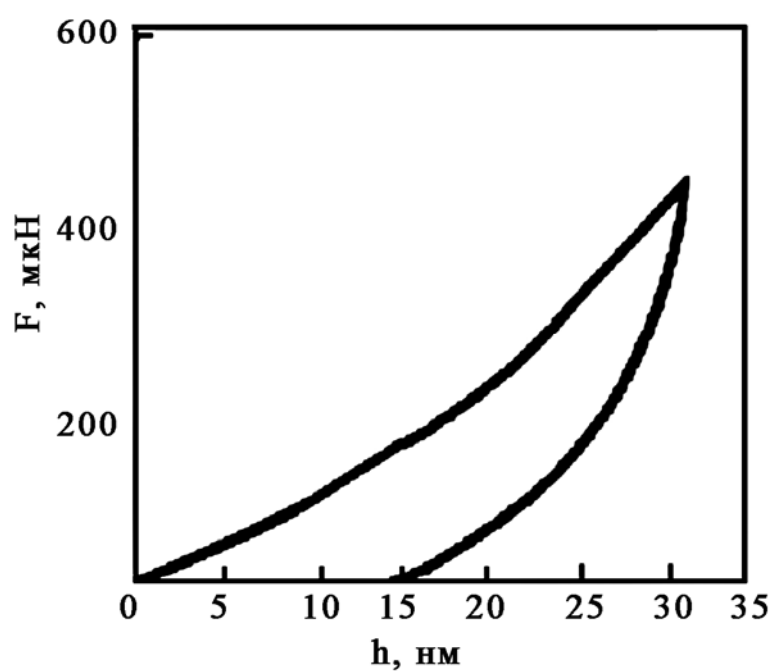
Таким образом, согласно данным [28] в системе TiN/Cu наибольшую твёрдость, внутренние напряжения и упругость имеют покрытия с размерами зёрен около 22 нм и содержанием меди ~ 1,5 ат. %, а при отклонении от этих размеров покрытия менее твёрдые и более пластичные.



a



б



в

*Рис. 7.9. Кривые нагружения-разгружения:
h-F для покрытий TiN (a), TiN+1,5 ат. % Cu (б)
и TiN+12 ат. % Cu (в) [28]*

Несколько иные результаты приведены в работе [32]. Покрытия с максимальной твёрдостью 45 ГПа были получены при вакуумно-дуговом испарении титана и магнетронном распылении меди в атмосфере азота. На рис. 7.10 приведена зависимость твёрдости и модуля упругости покрытия от содержания меди. Твёрдость повышается

постепенно по мере увеличения содержания меди до 1 %, а затем быстро растёт, достигая максимума 45 ГПа при 1,5 ат. % Cu, после чего быстро снижается.

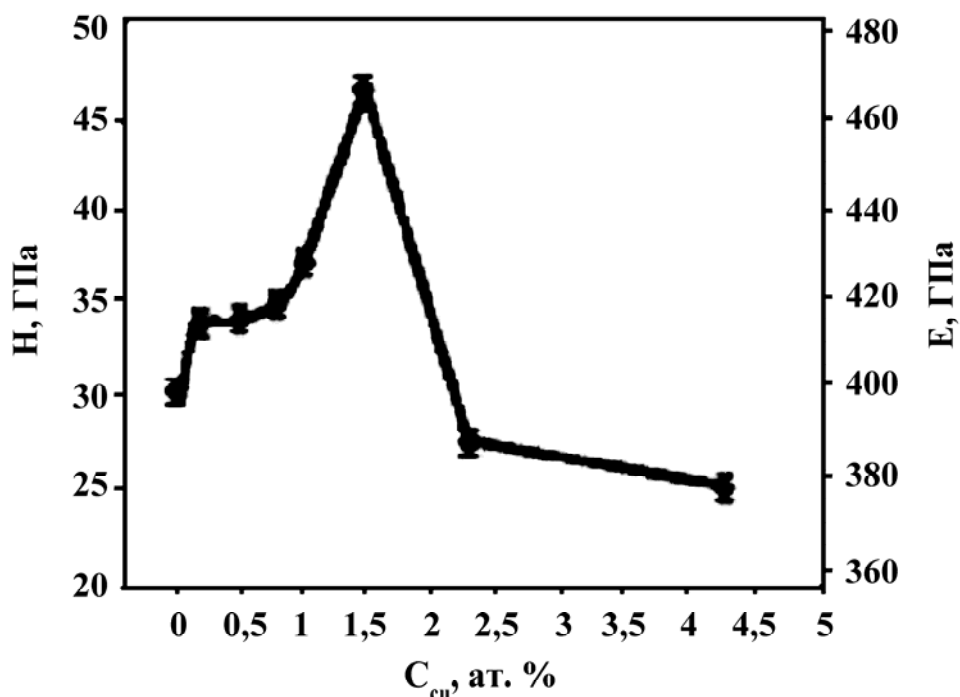


Рис. 7.10. Зависимость твёрдости и модуля упругости покрытия TiN от содержания меди [32]

«Поведение» этой кривой аналогично [28], однако при содержании меди 1,5 ат. % зёрна TiN имеют размеры 5...10 нм, чёткую кристаллическую структуру и разделены границами с разупорядоченной структурой. По-видимому, на измельчение зёрен и повышение твёрдости оказывает влияние интенсивная бомбардировка ионами титана.

Коэффициент трения у покрытия Ti-Cu-N при содержании меди 1,5 ат. % по Al₂O₃ ниже, чем у покрытия TiN (рис. 7.11).

В работе [31] сообщается о твёрдости покрытий TiN/Cu равной 53...55 ГПа, измеренной с помощью микротвердомера ПМТ-3. Эти покрытия были получены вакуумно-дуговым способом путём испарения катода, изготовленного методом порошковой металлургии из смеси титана и меди, содержащего 12 ат. % меди. При ионной бомбардировке в процессе осаждения избыточное количество меди было распылено относительно высоким потенциалом подложки, и состав покрытия оптимизировался на уровне 1,5 ат. % Cu.

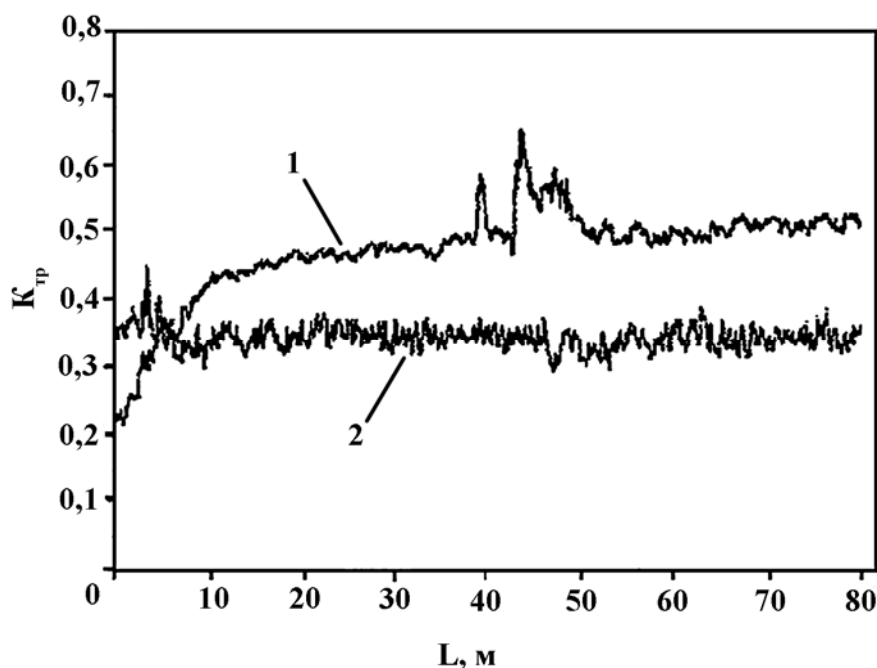


Рис. 7.11. Зависимость коэффициента трения плёнок TiN (1) и Ti-Cu-N (1,5 ат. % Cu) (2), осаждённых на подложке из стали Д2, от длины пути скольжения. Нормальная нагрузка - 6 Н; контртело - шар из Al_2O_3 , скорость скольжения - 0,3 м/с [32]

В системе ZrN/Cu максимальная твёрдость 54 ГПа достигается при 1...2 ат. % Cu [33, 34]. При этом размеры зёрен ZrN составляют около 35...38 нм, их ориентация (111), структура столбчатая, высокий коэффициент упругого восстановления W_e (около 80 %), $H^3/E^{*2} = 0,87$, $E^* = 380$ ГПа. Зёрна ZrN разделены очень тонкой (2...15 нм) прослойкой зёрен меди, расположенных дискретно. При повышении содержания меди до 5...6 ат. % механические характеристики снижаются незначительно ($H = 42$ ГПа, $E^* = 293$ ГПа, $H^3/E^{*2} = 0,86$, $W_e = 76$ %). Структура зёрен ZrN становится глобулярной, а медь на их границах - аморфной. При дальнейшем увеличении содержания меди (до 20 ат. %) все механические характеристики существенно снижаются.

В системе ZrN/Ni максимальная твёрдость 57 ГПа достигается при содержании Ni около 4 ат. %. При этом размер зёрен - 5...6 нм, коэффициент упругого возврата - $W_e = 79$ %, отношение $H^3/E^{*2} = 1,00$, где $E^* = 430$ ГПа [27]. Отмечается, что близкие характеристики в этой системе имеют место при размере зёрен 23 нм (при содержании Ni = 6,3 ат. %).

Представляет интерес система AlN/Cu. В покрытиях при твёрдости 47 ГПа и содержании Cu 8,1 ат. % размер зёрен составляет 9,5 нм, внутренние напряжения - 0,2 ГПа, коэффициент упругого восстановления - 4 %, а отношение $H^3/E^{*2} = 1,06$ [30]. При этом во всём диапазоне твёрдости покрытий AlN/Cu отношение H^3/E^{*2} существенно выше, чем для покрытий системы ZrN/Cu и ZrN. Высокие механические

характеристики делают это покрытие возможно одним из самых перспективных.

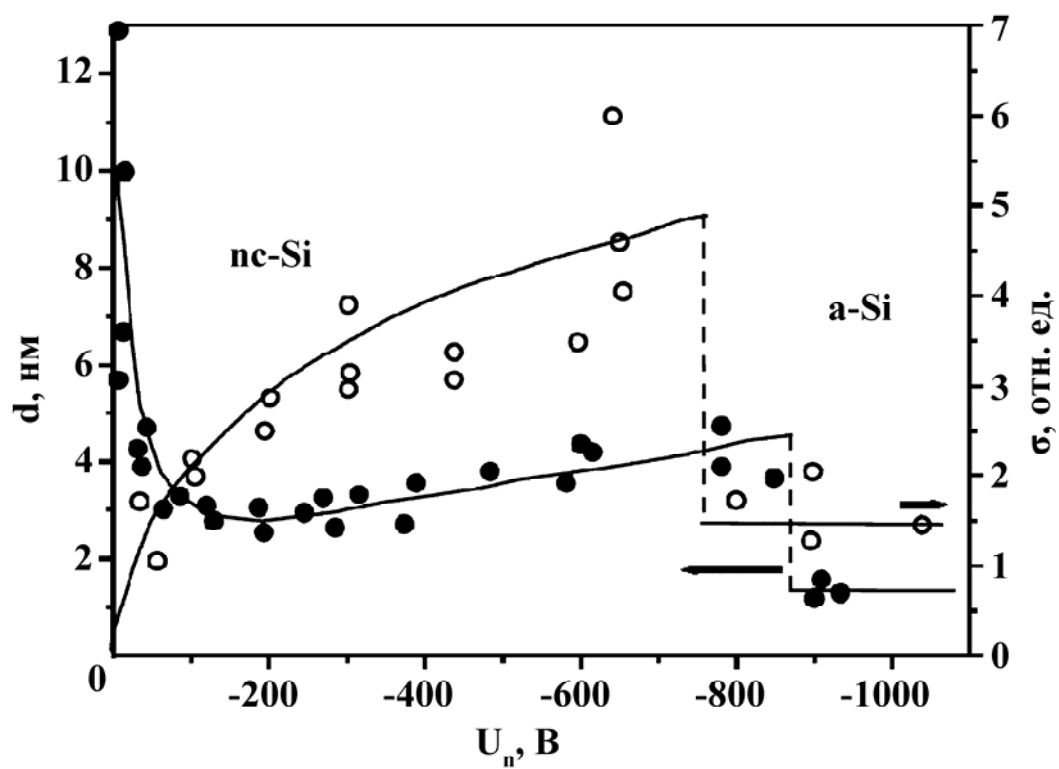
В покрытии TiN/Ag, осаждённом при одновременном распылении титана дуговым способом и серебра магнетронным, с увеличением содержания Ag увеличивается твёрдость от ~ 26 ГПа (TiN), достигая максимума $\sim 37,5$ ГПа при 0,35 ат. % Ag. Одновременно уменьшаются размеры зёрен от 28 (0,1 ат. % Ag) до 19 нм [35]. При дальнейшем увеличении содержания Ag твёрдость покрытия снижается до 29 ГПа при 1,5 ат. % Ag и более, а размеры зёрен - до 15 нм. Когда размеры зёрен уменьшаются ниже определённого предела (19 нм), доля их границ быстро увеличивается, внутренние напряжения и твёрдость покрытия снижаются. Серебро не образует с нитридом титана твёрдого раствора и, располагаясь по границам зёрен TiN, способствует их измельчению. В пределах 0...1,5 ат. % на рентгенограммах линии Ag отсутствуют, что свидетельствует о том, что серебро находится в аморфном состоянии или его слишком мало.

Таким образом, при одновременном осаждении паров нитридообразующего металла и металла, который нитриды не образует, в атмосфере азота можно получать наноструктурные покрытия с твёрдостью в диапазоне от 35 до 60 ГПа.

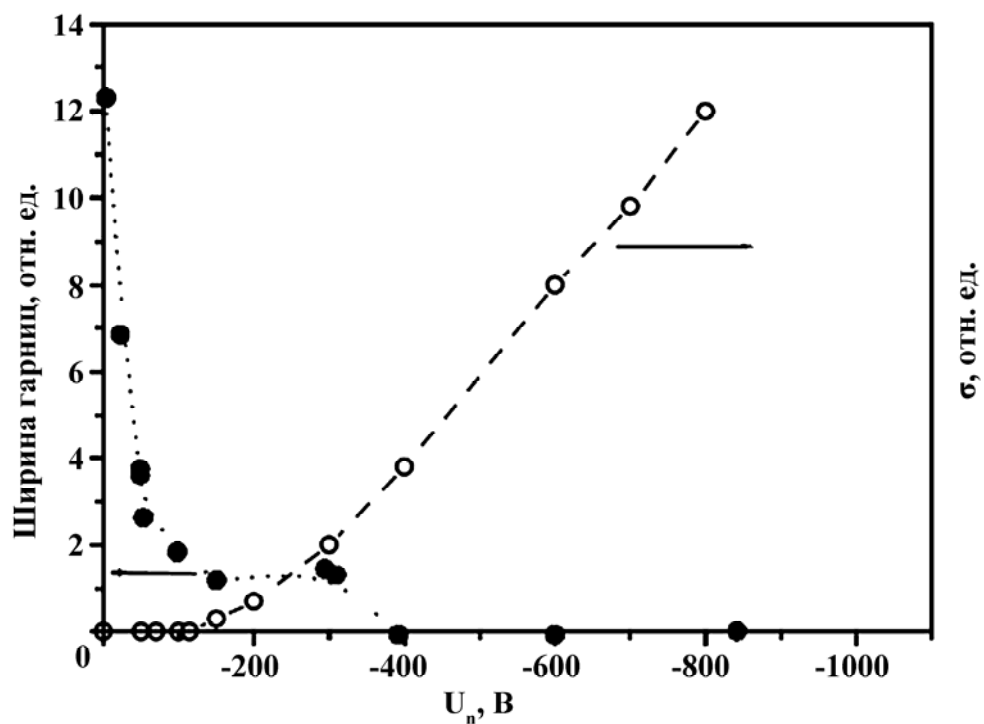
Все они нанесены с ионной бомбардировкой подложки в процессе осаждения, в том числе и методом PA CVD. Увеличение энергии ионов способствует измельчению кристаллитов, росту внутренних напряжений в покрытии, уплотнению и уменьшению ширины границ, созданию радиационных повреждений, искажениям кристаллической решётки, как это показано, например, на рис. 7.12.

Поэтому при увеличении температуры в процессе осаждения, так же как и при отжиге, твёрдость снижается из-за процессов релаксации внутренних напряжений, рекристаллизации и т.д. Например, как видно из рис. 7.13, при отжиге в азоте и измерении при комнатной температуре после каждой ступени отжига твёрдость сверхтвёрдых покрытий с металлической фазой снижается по мере увеличения температуры и при 600 °C она становится менее 15 ГПа, в то время как покрытие с твёрдой фазой α -Si₃N₄ сохраняет твёрдость до 1150 °C.

С увеличением температуры отжига размеры кристаллитов (которые уменьшаются с повышением потенциала подложки в процессе осаждения) практически не изменяются [36]. Наряду с другими фактами авторы приходят к выводу, что потенциал подложки и плотность тока на ней являются главными параметрами, определяющими размеры кристаллитов и биаксиальные сжимающие напряжения, а соответственно - и величину пластической твёрдости покрытий.



а



б

Рис. 7.12. Влияние границ бомбардировки на размеры кристаллитов, биаксиальные сжимающие напряжения (а), уплотнение межзёренных границ и возникновение радиационных повреждений (б) в покрытиях nc-Si, осаждённых методами PA CVD [8]

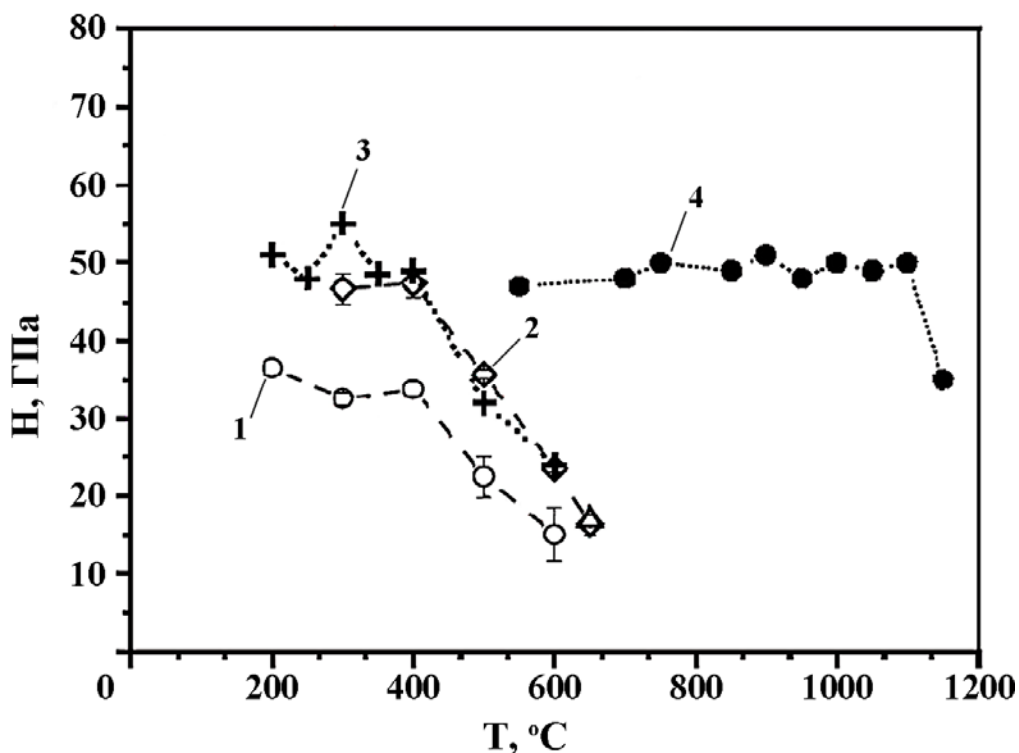


Рис. 7.13. Зависимость твёрдости $\text{Cr}_2\text{N}/\text{Ni}$ (1), ZrN/Ni (2) и ZrN/Cu (3) от температуры изохронного отжига в азоте, а также зависимость твёрдости покрытия $\text{TiN}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$ (4) от температуры подложки в процессе осаждения (для сравнения) [8]

При выдержке сверхтвёрдых покрытий с металлической матрицей при комнатной температуре в течение длительного времени их твёрдость снижается. Например, в покрытии ZrN/Ni твёрдость снижается почти вдвое после выдержки более 300 дней независимо от стехиометрии ZrN .

Аналогично ведут себя и другие наноструктурные покрытия с мягкой матрицей (например, CrN/Ni , TiN/Cu) [8].

7.4.2. Наноккомпозитные покрытия типа *Me/твёрдая фаза*

В наноккомпозитах нк- MeN /твёрдая фаза вторая фаза может быть аморфной ($\text{a-Si}_3\text{N}_4$, DLC) или нанокристаллической (Si_3N_4 , BN, AlN, $\text{Ti}(\text{B}, \text{O})$ и др.). Они обладают сверхвысокой твёрдостью, большими коэффициентами упругого восстановления и отношением H^3/E^{*2} , высокой термостойкостью.

Таковыми типичными покрытиями, достаточно легко реализуемыми вакуумно-дуговым способом, являются покрытия систем Ti-Si-N и Ti-Al-Si-N .

Равновесная тройная диаграмма состояний Ti-Si-N при 1000 °C приведена на рис. 7.14.

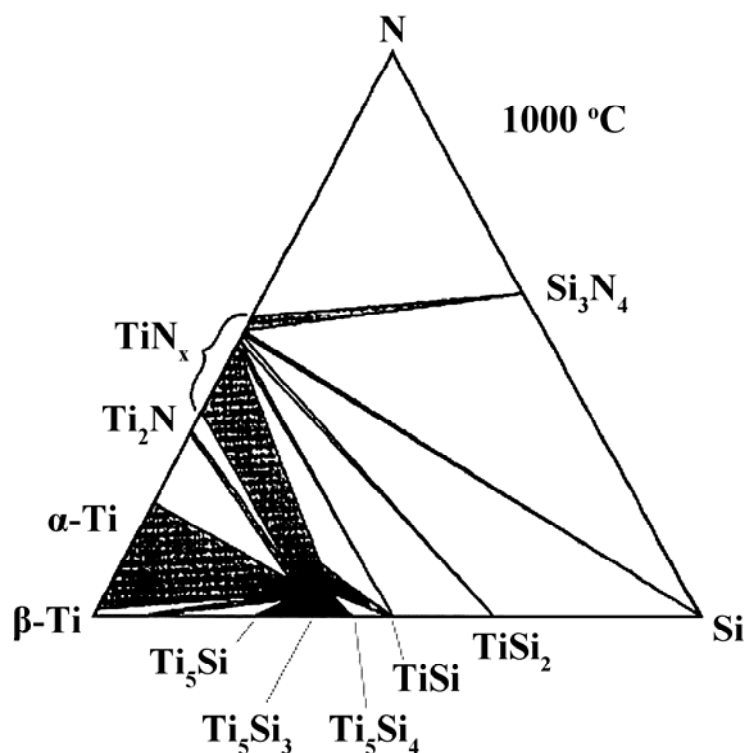


Рис. 7.14. Диаграмма состояния Ti-Si-N при 1000 °C [37]

Из неё видно, что нитриды титана существуют в широком диапазоне соотношения азот–титан, а также могут сосуществовать с соединениями Ti_5Si_3 , $TiSi$, $TiSi_2$, Si и Si_3N_4 . В диаграмме также одновременно существуют соединения Ti_3Si и Ti_5Si_3 .

Исходя из скорости диффузионных процессов оптимальная температура для обеспечения сегрегации Si_3N_4 на границах зёрен TiN составляет 500...600 °C [8].

Однако необходимо иметь ввиду, что при различных способах нанесения покрытий температура подложки и поверхности покрытий может быть различной. При нанесении покрытий TiN/Si_3N_4 методом РА CVD процесс происходит в равновесных условиях. Размер нанокристаллитов TiN составляет от (4 ± 1) до $(11\pm2,2)$ нм в зависимости от содержания Si_3N_4 . Толщина слоя Si_3N_4 колеблется от 0,5 нм при содержании Si 6 ат. % до 1,6 нм при 14,1 ат. % Si . Кристаллиты TiN имеют глобулярную форму [38].

При магнетронном методе осаждения ионная бомбардировка осаждаемого покрытия приводит к созданию в нём сжимающих напряжений, следствием чего является столбчатая структура зёрен. Зёрна TiN , покрытые слоем Si_3N_4 , вытянуты в направлении, перпендикулярном к подложке.

Структура, свойства и эксплуатационные характеристики покрытий $TiN/a-Si_3N_4$ в значительной степени зависят от содержания в

них кремния. На рис. 7.15 приведена зависимость твёрдости этого покрытия, осаждённого магнетронным способом [39].

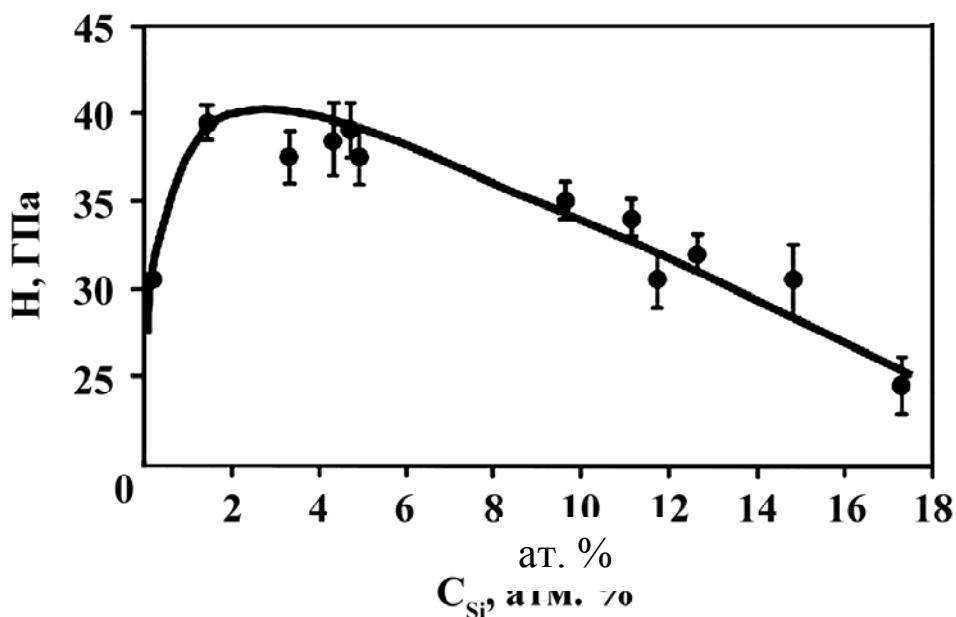


Рис. 7.15. Зависимость твёрдости покрытий $TiN/a-Si_3N_4$, осаждённых магнетронным способом при одновременном распылении отдельных мишеней, от содержания в них кремния [39]

При содержании кремния менее 0,1 % структура представляет собой столбчатые зёрна диаметром 100...150 нм, проходящие по всей толщине покрытия (2 мкм). При этом нанотвёрдость покрытия составляет ~ 26 ГПа. С увеличением содержания кремния до 2...5 ат. % твёрдость становится максимальной, почти вдвое большей и максимальной, а рост зёрен TiN в направлении нормали к подложке прерывается, они становятся продолговатыми. При 4,7 ат. % Si их длина ~ 60 нм и диаметр - 20 нм. Структура SiN_x аморфная, при этом наблюдаются связи $Si-N$ (наиболее прочные; 101,95 эВ) и максимальная твёрдость покрытия. При дальнейшем увеличении содержания кремния твёрдость монотонно уменьшается. Уже при содержании кремния более 6 % зёрна становятся равноосными диаметром около 6 нм. С увеличением содержания кремния дополнительно к связям $Si-N$ появляются связи $Si-Si$ (99,4 эВ) и твёрдость покрытий снижается. Явные связи $Si-Ti$ не обнаруживаются. При увеличении содержания кремния более 5 ат. % также уменьшается модуль Юнга.

При механической нагрузке деформация через диффузионные механизмы незначительна из-за высокой температуры плавления TiN (3563 K) и сублимации Si_3N_4 (2173 K). Сопротивление микротрещинам высокое, и требуются высокие напряжения для возникновения трещин. Например, для инициации трещины длиной 2 нм в SiN_x согласно критерию Гриффитса требуется напряжение 50 ГПа [39]. Деформация

TiN/a-SiN_x-покрытий происходит, вероятнее, за счёт более мягкой SiN_x-фазы, чем твёрдой нанокристаллической TiN-фазы. Поэтому при минимально возможном количестве SiN_x и продолговатых зёрнах TiN сопротивление нагрузке будет максимальным. Удлинённая форма зёрен TiN с этой точки зрения предпочтительнее, чем круглая. Кроме того, при круглых зёрнах количество SiN_x-фазы больше и поэтому, несмотря на уменьшение размеров зерна (6 нм), твёрдость покрытия меньше, чем при более крупных зёрнах.

С увеличением содержания кремния более 5 % модуль Юнга снижается. В диапазоне содержания кремния от 1,7 до 11,7 % отсутствует корреляция между внутренними сжимающими напряжениями и твёрдостью покрытий.

Вакуумно-дуговые композитные сверхтвёрдые покрытия, осаждаемые с бомбардировкой ионами испаряемых материалов и азота, также имеют столбчатую структуру зёрен, однако наряду с ней появляется многослойность, периодичность которой связана со многими параметрами, в том числе с интенсивностью ионной бомбардировки, составом испаряемых катодов, давлением азота, температурой подложки и др. [40-43].

Коэффициент трения покрытий нк-TiN/a-Si₃N₄ по стальному шарикю зависит от влажности среды в процессе испытаний. При изменении относительной влажности от 5 до 85 % и комнатной температуре он уменьшается от 1,2 до 0,5 [44]. В лабораторных условиях при 25 °С он находится на уровне 0,6...0,8 и несколько превышает значения для TiN (рис. 7.16).

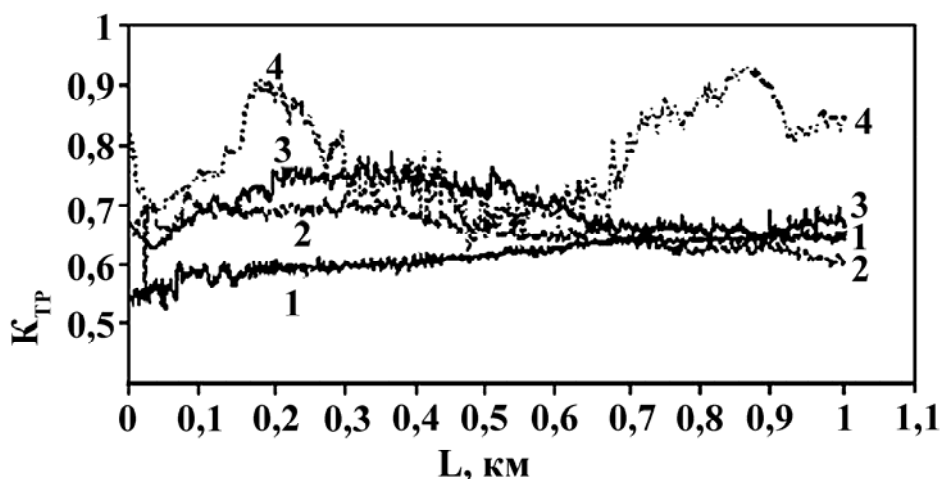


Рис. 7.16. Зависимость коэффициента трения от длины пути скольжения при 25 °С для nc-TiN/a-Si₃N₄ при различном содержании кремния: 1 – чистый TiN; 2 – Si = 2,6 ат. %; 3 – Si = 9,6 ат. %; 4 – Si = 19,6 ат. % [44]

Покрyтия, содержащие нк-TiN/a-Si₃N₄/a- и нк-TiSi₂, могут иметь твёрдость > 100 ГПа, однако в течение 6...8 месяцев она снижается до ~ 50 ГПа, главным образом из-за влияния влаги на TiSi₂ [36].

Как видно из рис. 7.17, размеры кристаллитов и твёрдость покрытий нк-TiN/a-Si₃N₄, осаждённых в условиях, близких к оптимальным, при отжиге в азоте, стабильны вплоть до температуры 1100 °С.

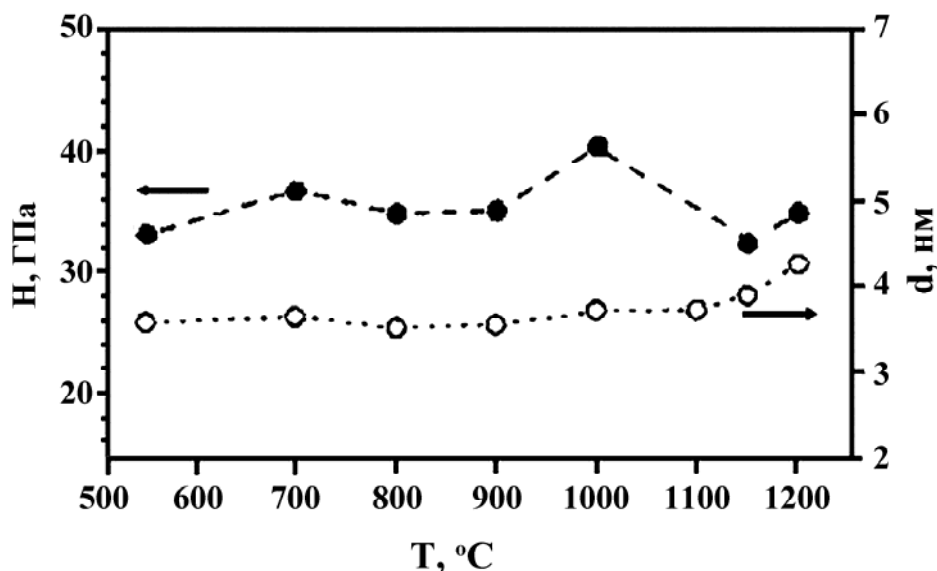


Рис. 7.17. Зависимость твёрдости и размеров кристаллитов покрытия нк-TiN/a-Si₃N₄, осаждённого при оптимальных параметрах магнетронным способом, от температуры отжига [8]

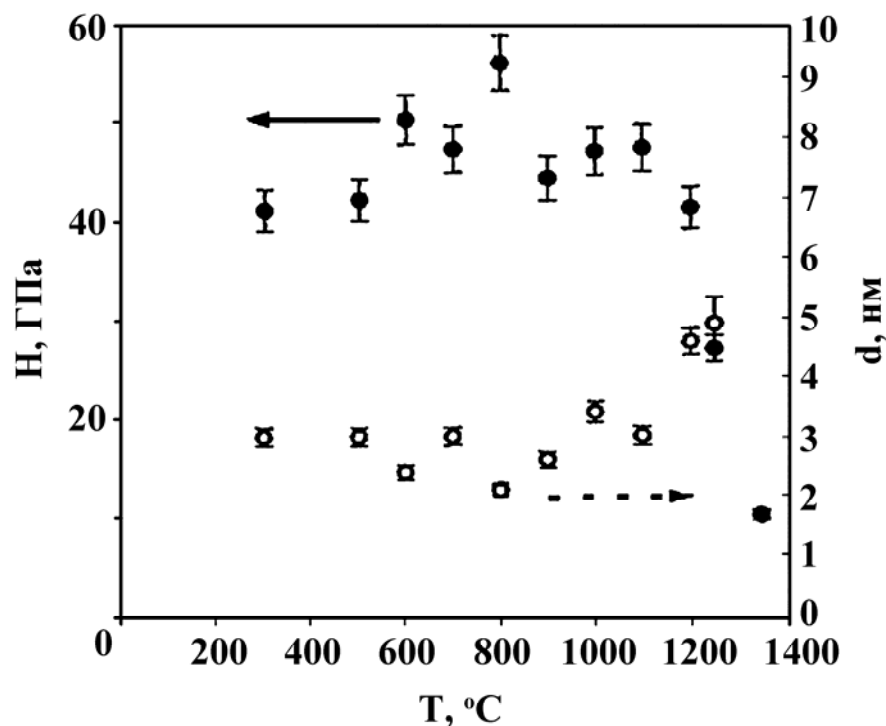


Рис. 7.18. Зависимость твёрдости сверхтвёрдого вакуумно-дугового покрытия нк-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ и размеров кристаллитов в нём от температуры отжига [45]

На рис. 7.18 приведены графики зависимости твёрдости и размеров нанокристаллитов вакуумно-дугового сверхтвёрдого покрытия нк-TiAlN/a-Si₃N₄, осаждённого на подложке из твёрдого сплава, от температуры отжига. При температурах отжига > 1100 °C начинается диффузия кобальта из подложки в покрытие, что может быть причиной спада твёрдости покрытия. После отжига фаза h-AlN в покрытии не обнаружена, т.е. реакция c-TiAlN → c-TiN + h-AlN отсутствует.

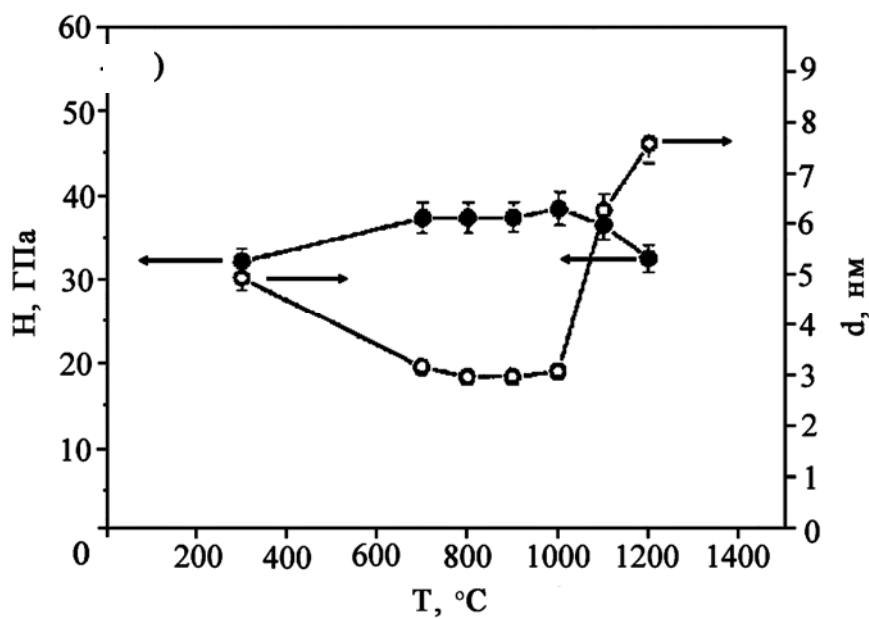
Особенностью покрытий типа нк-Me_nN/Si₃N₄ является способность к самоупрочнению при отжиге. При осаждении таких покрытий в условиях, отличных от оптимальных, их твёрдость несколько ниже максимальной, однако при нагревании до температуры около 700 °C значение твёрдости возрастает до максимальной.

На рис. 7.19 приведены зависимости твёрдости и размеров кристаллитов покрытий нк-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄, осаждённых при условиях, когда образуются слишком большие кристаллиты (высокая температура, низкий потенциал подложки) (а) и слишком малые (пониженная температура, высокий потенциал подложки) (б). При увеличении температуры отжига в обоих случаях твёрдость покрытий увеличивается, а размеры кристаллитов стремятся к оптимальным 3...4 нм.

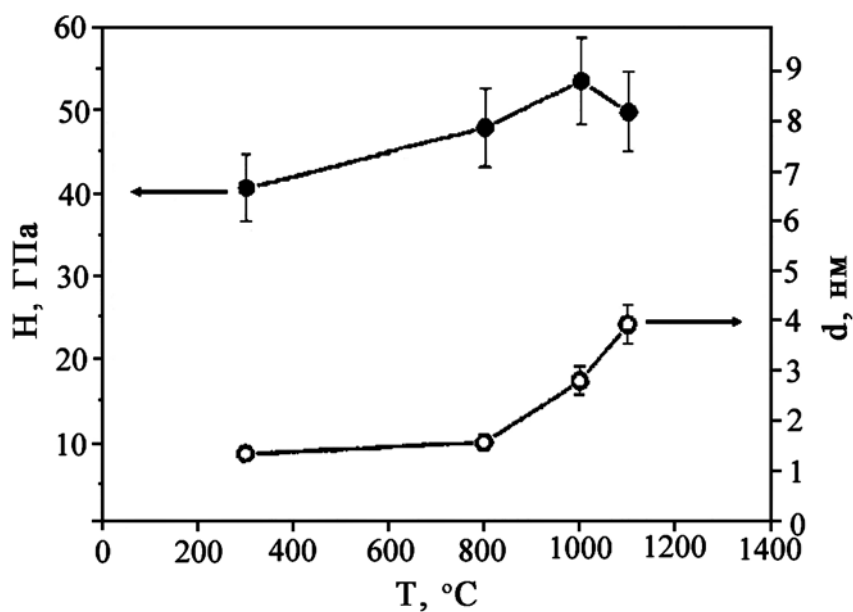
Таким образом, самоупрочнение является типичным явлением при некомплектной фазовой сегрегации в процессе осаждения. Композиты типа нк-Me_nN/Si₃N₄ обладают столь высокой термостабильностью, потому что полностью сегрегированная наноструктура соответствует окончательной стадии спинодальной сегрегации стехиометрических фаз.

Приведенные выше результаты получены при отжиге в среде азота. При нагревании на воздухе покрытия нк-TiN/a-Si₃N₄ начинают окисляться при температуре ~ 900 °C и их сопротивление окислению увеличивается с увеличением содержания Si₃N₄ [8]. При этом надо иметь в виду, что при увеличении Si₃N₄ более 20 об. % твёрдость покрытий заметно снижается. Покрытия нк-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ обладают большей стойкостью к окислению, чем (Ti_{1-x}Al_x)N, так как фаза Si₃N₄ стабилизирует последний при распаде и размягчении.

Наноструктурные покрытия очень чувствительны к загрязнению. В частности, при нанесении покрытий нк-TiN/a-Si₃N₄ магнетронным способом для обеспечения твёрдости около 50 ГПа необходимо, чтобы содержание кислорода в них было не более 0,2 ат. %. [46]. Поэтому необходимо обращать особое внимание на давление остаточных газов в камере. Например, в процессе осаждения магнетронным способом при скорости осаждения ≤ 2 мкм/ч и фоновом давлении воды и кислорода ≥ 2·10⁻⁶ мм рт. ст. (что обычно бывает) можно ожидать содержание кислорода в покрытии в диапазоне от 0,6 до нескольких атомных процентов [46]. При содержании кислорода выше 0,6 ат. % твёрдость остаётся ниже 35 ГПа.



а



б

Рис. 7.19. Зависимость от температуры отжига твёрдости и размеры кристаллитов покрытий $\text{нк}-(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Покрyтия осажжены при условиях, отличающихся от оптимальных, когда образуются слишком большие кристаллиты (высокая температура, низкий потенциал подложки) (а) и слишком малые кристаллиты (пониженная температура, высокий потенциал подложки) (б) [8]

7.5. Сверхтвёрдые покрытия, полученные с применением ионной имплантации

7.5.1. Покрытия TiN

Вакуумно-дуговые TiN-покрытия получили широкое признание в инструментальной промышленности, поскольку обеспечивают увеличение стойкости инструментов до 10 и более раз, универсальны по отношению к обрабатываемым материалам, относительно дешевы и безопасны в производстве [например, 47]. Однако оптимальная температура подложки, при которой обеспечиваются необходимая микротвёрдость (23...26 ГПа) и высокая адгезия покрытий TiN, составляет 450...500 °С, что ограничивает их применение уровнем быстрорежущих сталей и твердых сплавов.

При снижении температуры подложки увеличивается хрупкость покрытий, ухудшается адгезия, а при температурах ниже 200 °С обычно покрытие самопроизвольно разрушается даже в процессе осаждения, поскольку внутренние напряжения превышают предел прочности.

Одним из путей снижения температуры подложки и внутренних напряжений в покрытиях является применение метода получения покрытий с ионной имплантацией в процессе их осаждения из газометаллической плазмы (plasma-based ion implantation with deposition {PBIIID}) [48, 49]. Суть метода состоит в том, что в процессе осаждения покрытий из плазменного состояния на подложку одновременно с постоянным отрицательным потенциалом подают короткие (несколько микросекунд) отрицательные импульсы напряжения амплитудой 0,2...20 кВ. Например, при подаче на подложку постоянного отрицательного смещения 75 В и отрицательных импульсов амплитудой 5 кВ длительностью 1...3 мкс и частотой следования 1...2 кГц получены TiN покрытия с микротвёрдостью 21 ГПа и внутренними напряжениями 0,9...2,9 ГПа. При этом температура подложки могла составлять 150 °С и более, что позволяло наносить эти покрытия на подложки из конструкционных сталей и алюминия [50].

Для повышения работоспособности инструмента важной характеристикой покрытия является его твердость. Анализ процессов, происходящих в покрытии при ионной имплантации в процессе его осаждения, указывает на возможность получения сверхтвердых TiN-покрытий при температурах подложки 100...500 °С.

Покрытия TiN были получены с использованием модернизированной вакуумно-дуговой установки «Булат-6» [51]. В такой установке возможно осаждение TiN-покрытий как методом традиционного вакуумно-дугового осаждения, так и методом плазменной ионной имплантации и осаждения.

Покрытия получали при следующих условиях осаждения [52, 53]. Испаряемый материал – титан марки ВТ1-0. Ток дуги составлял 85 А. В процессе осаждения покрытия на подложку подавали импульсы

отрицательного потенциала длительностью 10 мкс с частотой следования 7 кГц и амплитудой 2 кВ, а также постоянный отрицательный потенциал 5...400 В.

Морфология поверхности покрытий как осажденных при постоянном смещении -230 В (обычный режим осаждения без импульсов), так и осаждённых во всём интервале постоянного потенциала -(30...350) В при одновременном воздействии высоковольтных импульсов, имеет одинаковый характер. Поверхность осаждения ячеистая с размерами ячеек 0,5...3 мкм (рис. 7.20).

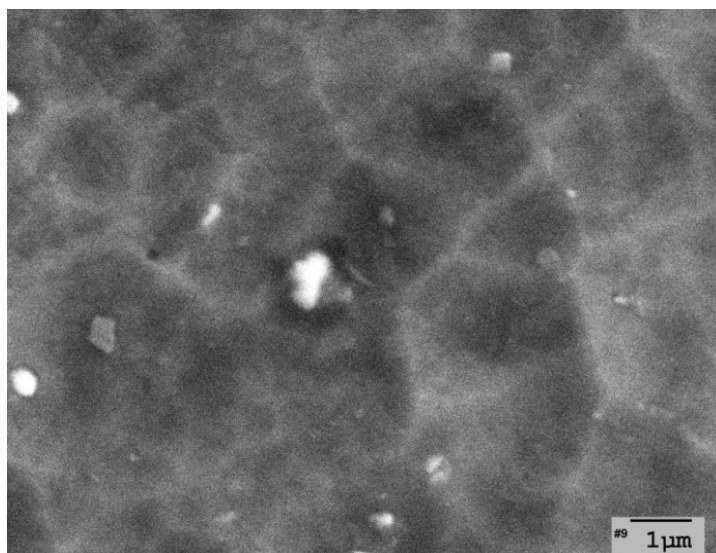


Рис. 7.20. Морфология поверхности покрытий TiN.
 $U_n = -230 \text{ В}$; $U_{ni} = -2 \text{ кВ}$; $I_0 = 85 \text{ А}$; $p_N = 0,66 \text{ Па}$; $f = 7 \text{ кГц}$

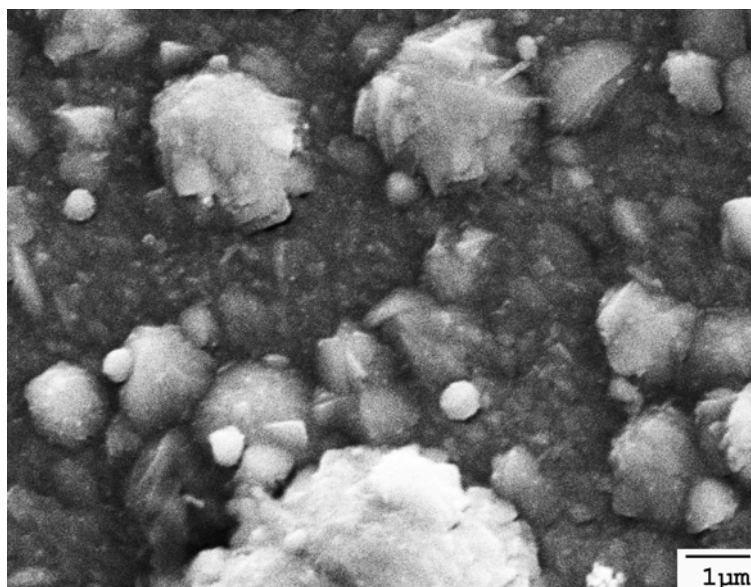


Рис. 7.21. Морфология поверхности покрытия, осаждённого при «плавающем» потенциале подложки -5 В.
 $U_{ni} = -2 \text{ кВ}$; $I_0 = 85 \text{ А}$; $p_N = 0,66 \text{ Па}$; $f = 7 \text{ кГц}$

На поверхности присутствуют макрочастицы (капли), но их количество в последнем случае меньше, чем при обычном режиме осаждения. На поверхности покрытий, осаждённых при «плавающем» потенциале (-5 В) и воздействии импульсов, ячейки отсутствуют и имеется много макрочастиц (рис. 7.21). Покрытие при этом имеет твёрдость 36...44 ГПа. Ячейки на поверхности покрытий, осажденных при потенциалах подложки -400 В, практически отсутствуют.

Обычные TiN-покрытия, полученные при потенциале подложки - 230 В и температуре подложки около 300 °С, показали твёрдость 25...27 ГПа. Величина отношения H/E^* составила 0,089...0,1; а H^3/E^{*2} – 0,197...0,27.

Покрытия, осаждённые с ионной имплантацией, показали твёрдость 40...68 ГПа. Соответственно соотношение H/E^* достигало 0,149, а H^3/E^{*2} – 1,364.

В табл. 7.1 приведены условия осаждения сверхтвёрдых покрытий и их характеристики.

7.1. Условия осаждения сверхтвёрдых покрытий и их характеристики;
 $U_{\text{пи}} = -2$ кВ, $p_N = 0,66$ Па, $I_d = 85$ А

$U_{\text{п}}, \text{В}$	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{С}$	$H, \text{ГПа}$	$E, \text{ГПа}$	$I_{\text{отн}}$
Плав. – 5	105	38...59	380...430	[111] – 1,0 [200] – 0,89 [220] – 0,20
– 20	140	40...56	410...450	[111] – 1,0 [200] – 0,95 [220] – 0,21
– 40	155	42...62	410...470	[111] – 0,95 [200] – 1,0 [220] – 0,21
– 230	270	44...68	430...490	[111] – 1,0
– 400	460	42...65	410...480	[111] – 1,0

Кривые зависимости твердости покрытий от постоянного потенциала подложки приведены на рис. 7.22. Как видно из рисунка, диапазон повышенной твердости покрытий наблюдается преимущественно при давлении 0,66 Па.

Имеется тенденция к увеличению разброса твердости при уменьшении постоянного потенциала, что может быть связано с увеличенным количеством капель титана как на поверхности, так и в объеме покрытий, что, несомненно, отражается на величине общей твёрдости и точности измерений. Увеличивающееся количество макрочастиц при снижении потенциала подложки можно объяснить следующим. Макрочастицы в плазменном объеме заряжены

отрицательно и при приближении к подложке, имеющей отрицательный потенциал, отталкиваются от нее. При более высоких потенциалах $-(200...400)$ В на подложку попадают только крупные макрочастицы, а при малых – практически все, которые находятся в плазменном потоке.

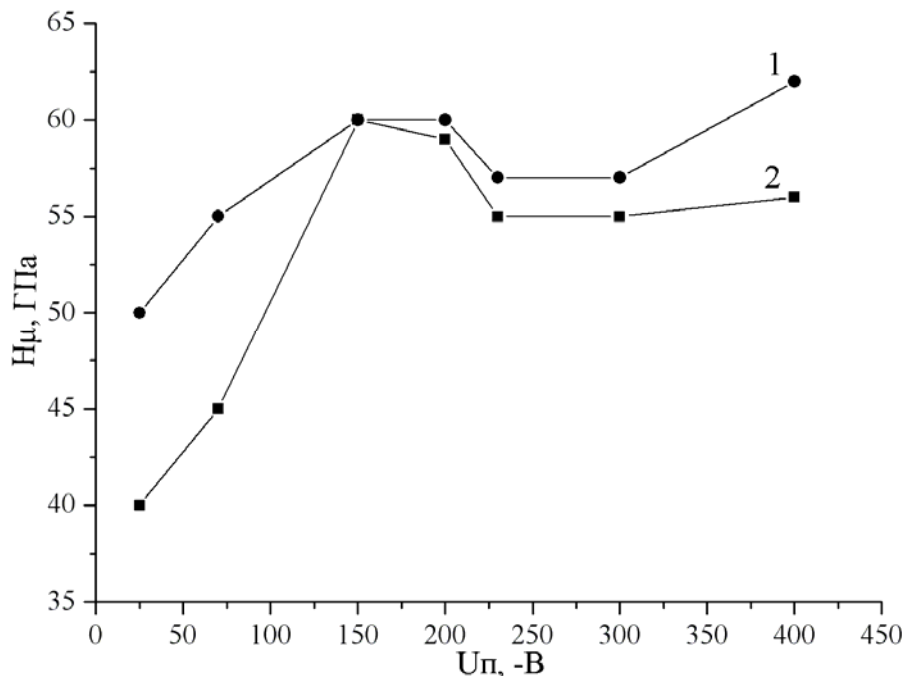


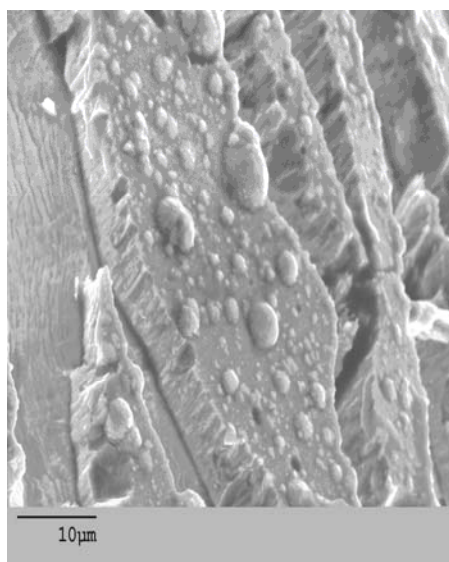
Рис. 7.22. Кривые зависимости твердости покрытий от постоянного потенциала подложки.

$$U_{\text{ти}} = -2 \text{ кВ}, I_{\text{д}} = 85 \text{ А}, f = 7 \text{ кГц}, \\ p_{\text{N}} = 0,66 \text{ Па (1) и } 0,2 \text{ Па (2)}$$

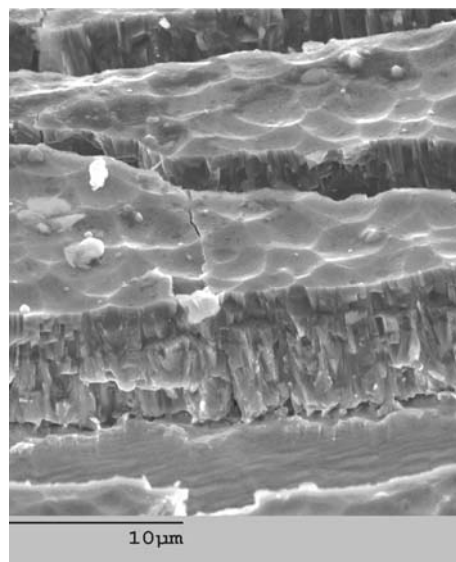
В зависимости от потенциала подложки изменяется также микрорельеф поверхности покрытий [54].

На рис. 7.23 приведено изображение фрагментов покрытия нитрида титана после разрушения изгибом. Покрытие получено при потенциале подложки $U_{\text{п}} = -20$ В (см. рис. 7.23, а). На его поверхности ячеистый микрорельеф не выявляется. Зато при этих условиях синтеза в объем покрытия «замуровывается» много частиц капельной фазы. На рис. 7.23, б приведено изображение покрытия нитрида титана, синтезированного при $U_{\text{п}} = -230$ В, поверхность которого имеет сильно развитый ячеистый микрорельеф.

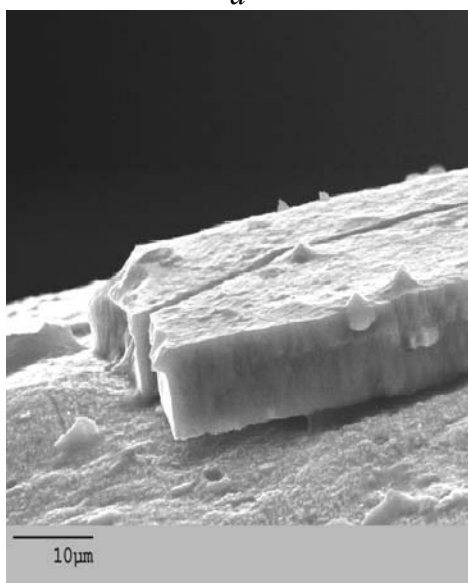
Ячеистый микрорельеф на поверхности покрытий практически не выявляется (см. рис. 7.23, в). Такое покрытие получено при потенциале подложки $U_{\text{п}} = -400$ В.



a



б



в

Рис. 7.23. Покрытие нитрида титана, полученное при различных потенциалах смещения, приложенного к подложке: а – $U_n = -20$ В; б – $U_n = -230$ В; в – $U_n = -400$ В

Возникновение ярко выраженного ячеистого микрорельефа на поверхности покрытий однозначно коррелирует с изменением величины потенциала смещения, приложенного к подложке. Наиболее интенсивно ячеистый микрорельеф формируется в покрытиях, синтезированных в диапазоне U_n от -30 до -250 В. Эта область синтеза характеризуется также тем, что в покрытиях возникают сильные сжимающие напряжения. На рис. 5.10 приведена зависимость величины сжимающих напряжений от величины потенциала смещения, приложенного к подложке.

В этой связи логично связать развитие на поверхности покрытий ячеистого микрорельефа с возникновением высоких сжимающих внутренних напряжений в плоскости покрытия. В процессе роста покрытия у атомов, находящихся на поверхности роста, отсутствует около половины межатомных связей. А приповерхностный слой в несколько атомных слоев в условиях непрерывной бомбардировки можно рассматривать как ослабленную нанослойную поликристаллическую пленку на слое покрытия, связанного с

подложкой. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что распределения напряжений и деформации в такой нанослойной пленке, находящейся в поле сжимающих напряжений, являются периодическими [55]. Для плоского приповерхностного нанослоя это распределение сдвиговых напряжений должно иметь вид, близкий к «шахматному». Поэтому можно лишь предполагать, что при достижении величины сжимающих напряжений выше некоторого критического значения (в нашем случае выше 4 ГПа) в приповерхностном нанослое происходит возникновение участков с локальной потерей сдвиговой устойчивости, что должно приводить к формированию нанорельефа на поверхности роста. В условиях ионной бомбардировки такой нанорельеф начинает растравливаться из-за того, что участки поверхности, имеющие разный наклон относительно направления падающих ионов, распыляются с разной скоростью. В течение всего процесса роста покрытия напряжение сжатия непрерывно стимулируют в тонком приповерхностном слое возникновения нанорельефа, который неоднородно распыляется бомбардирующими ионами. По-видимому, такой сложный механизм возникновения ячеистого микрорельефа наиболее вероятен только при наличии сильных сжимающих напряжений при синтезе вакуумно-дуговых покрытий нитридов тугоплавких металлов.

При изменении давления в интервале 0,01...0,66 Па морфология поверхности покрытий, осажденных при постоянном смещении -230 В как при традиционном режиме нанесения (без импульсов), так и осаждённых при одновременном воздействии высоковольтных импульсов, имеет одинаковый характер. Поверхность осаждения ячеистая с размерами ячеек 0,5...3 мкм. На поверхности присутствуют макрочастицы (капли), но их количество в последнем случае меньше, чем при обычном режиме осаждения.

Зависимость твердости покрытий от давления азота приведена на рис. 7.24. Как видно из рисунка, зависимость твердости покрытий от давления азота при осаждении без имплантации не отличается от известной, в частности описанной в работе [47]. В случае покрытий с имплантацией твердость во все диапазоне давлений находится в пределах 50...65 ГПа. При этом имеются большие отклонения в результатах измерений, вызванные наличием мягкой капельной фазы как в объеме покрытий, так и на их поверхности (рис. 7.25). Поэтому были приняты результаты измерений, более близкие к максимальным.

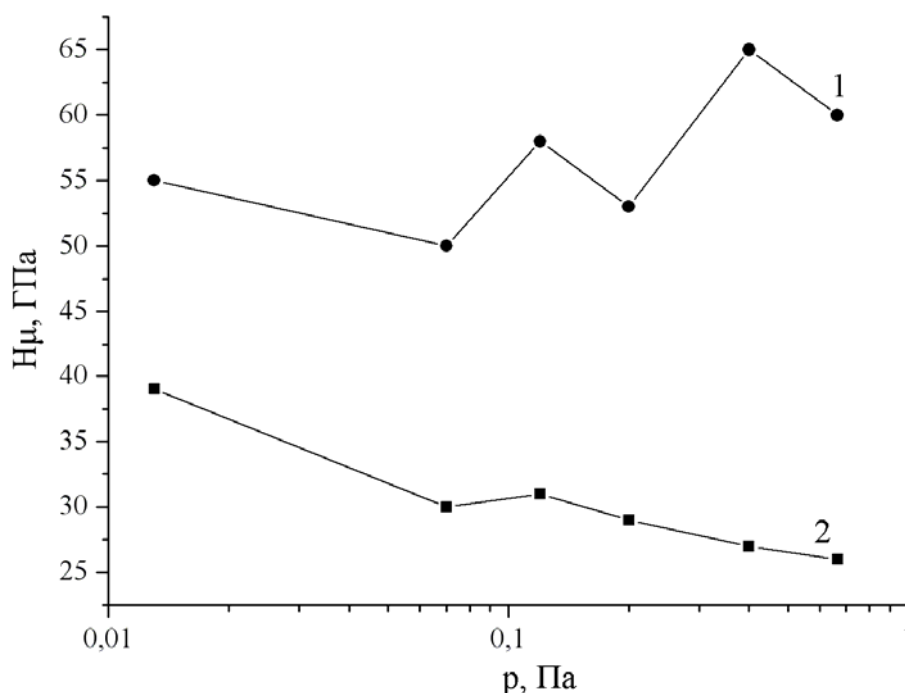


Рис. 7.24. Графики зависимости твердости покрытий TiN от давления азота.

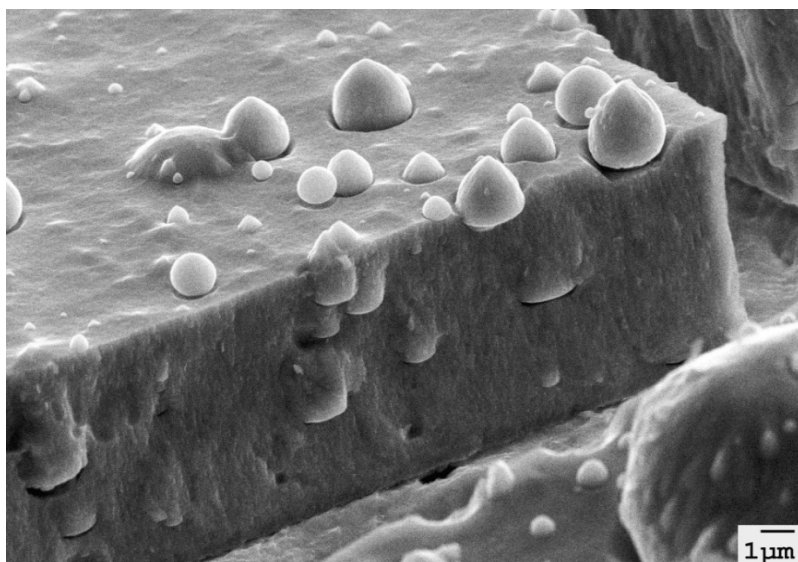
1 - $U_n = -230 \text{ В}$, $U_{ni} = -2 \text{ кВ}$, $f = 7 \text{ кГц}$, $I_d = 85 \text{ А}$;

2 - $U_n = -230 \text{ В}$, $I_d = 85 \text{ А}$

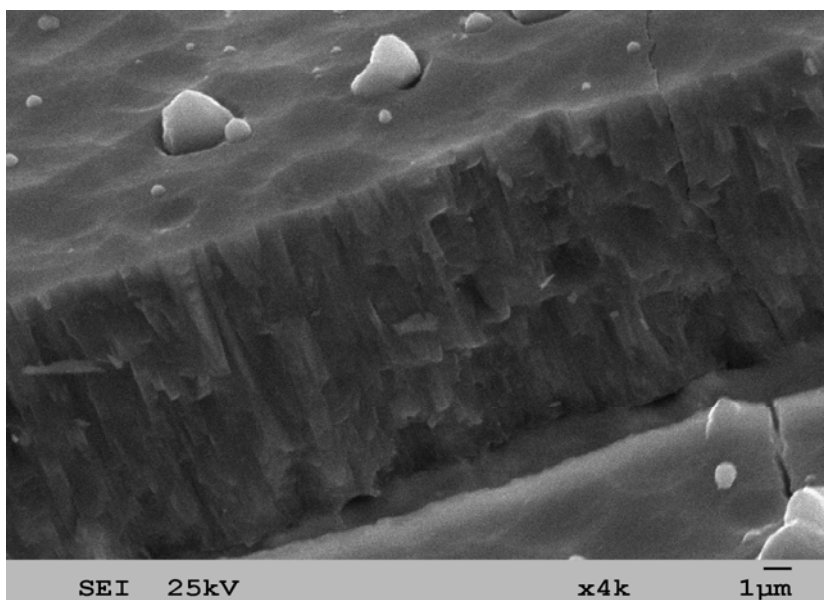
Известно, что с увеличением давления азота уменьшается количество и размеры капель титана в покрытиях [47, 56]. При давлении около 0,01 Па твердость покрытий, осажденных без имплантации, максимальна, однако на режущем инструменте они практически неработоспособны из-за высокой хрупкости, вызванной, вероятно, присутствием двух фаз (Ti_2N и TiN), а также большим количеством полидисперсной капельной фазы. С увеличением давления азота твердость покрытий снижается (см. рис.7.24, кривая 2), они становятся монофазными (TiN), более устойчивыми к износу при резании и эрозии [57,58], уменьшаются количество и размеры капель титана. Наиболее устойчивы к различным видам износа покрытия с твердостью 25 ГПа.

При осаждении покрытий с имплантацией в области давления 0,01 Па количество и размеры капель также достаточно велики (хотя несколько меньше, чем в покрытиях без имплантации), но их твердость превышает 40 ГПа. Некоторое увеличение твердости покрытий, осажденных с имплантацией (см. рис. 7.24, кривая 1), при увеличении давления можно объяснить уменьшением влияния количества и размеров капель на результаты измерений.

На рис. 7.25 приведены фрактограммы изломов TiN-покрытий, полученных в условиях с ионной имплантацией при давлениях азота в вакуумной камере в процессе их осаждения 0,01 и 0,66 Па.



a



б

Рис. 7.25. Фрактограммы изломов покрытия TiN.

$U_n = -230 \text{ В}, U_{mi} = -2 \text{ кВ}, f = 7 \text{ кГц}, I_d = 85 \text{ А};$

a - $p_N = 0,02 \text{ Па}, H = 41 \text{ ГПа};$ *б* - $p_N = 0,66 \text{ Па}, H = 55 \text{ ГПа}$

Видно, что при давлении азота 0,02 Па капли присутствуют как в объеме покрытия, так и на его поверхности. При давлении 0,66 Па на поверхности их значительно меньше, а в объеме заметны только их следы.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий, полученных как при подаче импульсов, так и без них, показали наличие только одной фазы нитрида титана с ГЦК-решеткой.

У обоих типов образцов имело место увеличение периода кристаллической решетки (0,42668...0,43098 нм) по сравнению с

массивным нитридом титана (0,424 нм) и значительное уширение дифракционных линий (в 7-9 раз шире, чем для массивного TiN).

Анализ интенсивности дифракционных линий указывает на наличие аксиальной текстуры преимущественно [200] при низких значениях постоянного потенциала $-(5...20)$ В. По мере его увеличения уменьшается интенсивность линий [200], увеличивается [111], а при значениях более 200 В присутствуют только линии [111] (см. табл. 7.1).

При длительном хранении в комнатных условиях, а также при отжиге твердость покрытий снижается. В табл. 7.2 приведены условия осаждения покрытий и их характеристики до и после отжига в вакууме при 700 °С в течение двух часов.

7.2. Условия осаждения сверхтвёрдых TiN-покрытий и их характеристики до и после отжига в вакууме (700 °С, 2 ч)

Номер образца	H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	H/E^*	U_p , -В		$T_{под}$, °С	H^3/E^2
1	59	442	0,132	20	2000	140	1,14
1 (отжиг)	38,5	425	0,091				0,31
2	52	447	0,117	70	2000	170	0,78
2 (отжиг)	38	450	0,086				0,30
3	54	430	0,131	230	2000	320	0,85
3 (отжиг)	41	445	0,092				0,38
4	48	440	0,131	230	2000	320	0,57
4 (отжиг)	42	450	0,093				0,38

Как видно из таблицы, после отжига 700 °С твёрдость покрытий снижается на 10...25 %, существенно снижаются значения H/E^* и H^3/E^{*2} . Относительное снижение этих величин больше для покрытий, полученных при меньших температурах подложки.

Фрактограммы изломов и характер распределения частиц капельной фазы на поверхности покрытий приведены на рис. 7.26 и 7.27. В обычных (без имплантации) покрытиях как на поверхности, так и в объеме имеются включения частиц капельной фазы. При имплантации в сочетании с достаточно высоким уровнем постоянного смещения $-(230...400)$ В частиц капельной фазы существенно меньше. Они на поверхности имеют конусообразную форму, а в объеме покрытия обнаруживаются большей частью только их следы. На микрофотографиях изломов обоих покрытий хорошо заметна столбчатая структура.

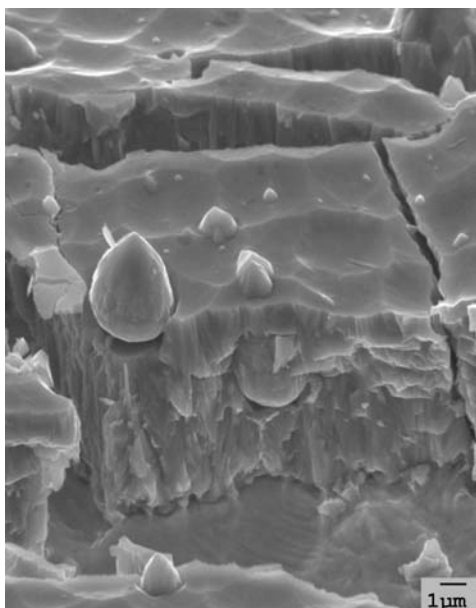


Рис. 7.26. Фрактограмма излома покрытий TiN, осажденных без имплантации.

$U_n = -230 \text{ В}, I_o = 85 \text{ А}, p_N = 0,66 \text{ Па}$

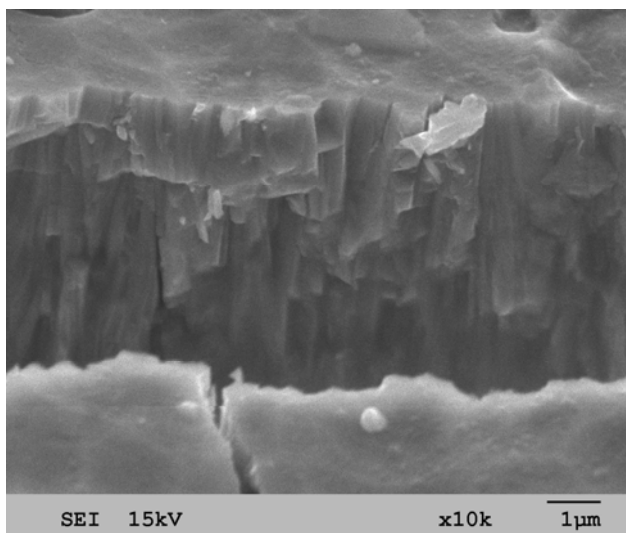


Рис. 7.27.

Фрактограмма излома покрытий TiN, осажденных с имплантацией.

$U_n = -230 \text{ В}, U_{mi} = -2 \text{ кВ},$
 $I_o = 85 \text{ А}, p_N = 0,66 \text{ Па},$
 $f = 7 \text{ кГц}$

Структура покрытия состоит из кристаллических зерен нитевидной формы, как правило, прорастающих в процессе однонаправленного роста на всю толщину покрытия (7 мкм) [59]. Один линейный размер зерна в условиях однонаправленного роста практически совпадает с толщиной покрытия. Такие нитевидные зерна являются в некотором смысле аналогом нитевидных кристаллов.

Кристаллические зерна разделены между собой вертикальными границами раздела, которые могут быть двух типов. Границы первого типа близки к двойниковой границе, располагающейся параллельно плоскостям $\{111\}$. Межкристаллитные границы второго типа — малоугловые. Таким образом, следует отметить то, что природа вертикальных межзеренных границ в покрытиях нитрида титана, получаемого методами ионной имплантации и осаждения, — кристаллическая.

Установлено, что в покрытии имеются две фракции нитевидных кристаллических зерен, направленных перпендикулярно их росту. Одни зерна с диаметром 50...100 нм сильно текстурированные, с малым количеством дислокаций. Вторая фракция зерен, имеющая в поперечном сечении линейные размеры 50...500 нм, – субмикроструктурная. Эти зерна достаточно высокой плотности дислокаций ростового происхождения.

Таким образом, структура сверхтвердого TiN-покрытия состоит из двух основных фракций нитевидных кристаллических зерен, которые не эквивалентны по физическим свойствам. Иначе говоря, они состоят из «твердых» и «мягких» нитевидных кристаллических зерен, т.е. имеют бимодальную зеренную структуру. Фракция, состоящая из «твердых» нитевидных зерен, по классификации Г. Глейтера [2] будет влиять на формирование свойств, характерных для материалов в наносостоянии. Следовательно, столь высокую твердость покрытий можно объяснять бимодальностью их зеренной структуры.

На предприятии АО НПП «Промтрансэнерго» (Сумы) в течение года проведены производственные испытания матрицы вырубного штампа из стали X12M с покрытием из сверхтвердого нитрида титана (твердость $H_u = 60$ ГПа), нанесенным при температуре около 140 °С в ННЦ ХФТИ НАН Украины в августе 2007 года. Матрица была установлена на штампе для холодной вырубки деталей из листовой нержавеющей стали марок 08X18H10T и 12X18H10T толщиной 2 мм. Период испытаний сентябрь-ноябрь 2008 года. Количество деталей, обработанных матрицей с покрытием, составило 45000 шт., такими же матрицами без покрытий – 4000...5000 шт.

Таким образом, несмотря на выдержку в течение года, которая приводит к снижению твердости, производственные испытания матрицы со сверхтвердыми TiN-покрытиями, осажденными при пониженной температуре, показали высокие результаты.

7.5.2. Покрытия TiN-CrN

7.5.2.1. Покрытия TiN-CrN, осажденные без ионной имплантации. Покрытия TiN-CrN показали высокую эффективность на режущих инструментах при резании труднообрабатываемых материалов [60]. Такие покрытия, например, осаждают в вакуумно-дуговой установке типа «Булат» при одновременной работе трех испарителей, в двух из которых испаряется титан, а в третьем – хром с одновременной подачей азота в камеру. При вращении подложкодержателя с инструментами со скоростью 8 об./мин на них осаждается многослойное покрытие TiN-CrN с периодом 17 нм, при этом расчетная толщина слоев CrN должна составлять 3 нм. Эти покрытия, осаждаемые при температуре подложки 450...500 °С, обладают высокими физико-механическими характеристиками [61, 62]. При этом в структуре

наноматериала увеличивается доля межфазных поверхностей раздела относительно общего объема границ раздела, которые существенно влияют на свойства многослойного покрытия.

Многослойные двухфазные наноструктурные покрытия TiN-CrN осаждались в вакуумно-дуговой установке «Булат-6» [51, 63]. На рис. 7.28 показана схема экспериментальной установки для получения необходимых по структуре образцов. Вакуумная камера 1 снабжена системой автоматического поддержания давления азота 2 и двумя испарителями, один из которых 3 содержит в качестве испаряемого материала хром марки ВХ-1, а другой 4 – титан марки ВТ1-0. На поворотном устройстве камеры установлен подложкодержатель 5 в виде пластины из нержавеющей стали размером 300х300 мм, в центре которого размещены подложки 6. Подложки представляют собой диски диаметром 19 мм и толщиной 3 мм из нержавеющей стали Х18Н9Т. Установка также снабжена источником постоянного напряжения 7, величину которого можно изменять в пределах 20...1000 В, а также генератором импульсного напряжения 8 с регулируемой амплитудой импульсов в пределах 0,5...2 кВ и частотой следования 0,5...7 кГц.

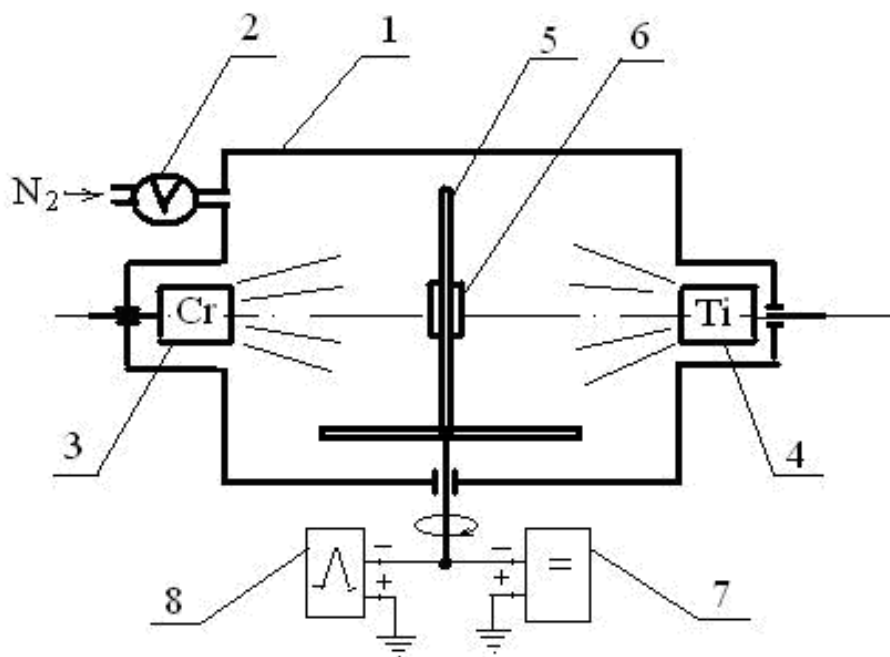


Рис.7.28. Схема экспериментальной установки для нанесения многослойных двухфазных наноструктурных покрытий TiN-CrN. 1 – вакуумная камера; 2 – система автоматического поддержания давления азота; 3 – испаритель хрома; 4 – испаритель титана; 5 – подложкодержатель; 6 – подложка; 7 – источник постоянного напряжения; 8 – генератор импульсного напряжения

Процедура осаждения многослойных двухфазных наноструктурных покрытий включала следующие операции. Вакуумную камеру откачивали до давления $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем на поворотное устройство с подложкодержателем подавали отрицательный потенциал 1 кВ, включали испаритель 3 и производили очистку поверхности первой из двух подложек бомбардировкой ионами хрома в течение 3...5 мин. После этого подложкодержатель поворачивали на 180° и производили такую же очистку второй подложки. Далее включали одновременно оба испарителя, подавали в камеру азот и осаждали первый слой с одной стороны CrN, а с противоположной – TiN.

Процесс осаждения осуществлялся при следующих технологических условиях. После осаждения первого слоя (в данном случае 20 с) оба испарителя отключали, поворачивали подложкодержатель на 180° и снова одновременно включали оба испарителя. Ток дуги в процессе осаждения составлял 85...90 А, давление азота (P_N) в камере варьировалось в интервале 0,133...0,665 Па, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм, температура подложки (T_n) была в интервале 250...350 °С. Получали покрытия толщиной около 7 мкм. Одна пара из двух нанослоев TiN-CrN имела толщину около 40 нм, при этом толщина каждого из нанослоев составляла около 20 нм.

Отжиг образцов с покрытиями производили в вакуумной печи при давлении остаточных газов 0,0013 Па и температуре 1000 °С в течение 2 ч после достижения этой температуры.

На рис. 7.29 приведена общая фрактограмма поверхности покрытия. Образец подвергнут разрушению на изгиб при комнатной температуре. На рисунке хорошо видны магистральные трещины хрупкого разрушения. Покрытие разрушилось на отдельные фрагменты, которые удерживаются силами адгезии на пластически деформированной подложке. Из анализа растровых электронно-микроскопических изображений следует, что в процессе осаждения покрытий из прямого плазменного потока к поверхности растущего покрытия прилипают и «замуровываются» нано- и макрочастицы, которые эмитируются из катодного пятна титанового и хромового катодов.

Этот факт подтверждается качественным рентгенофазовым анализом. На дифрактограммах не выявлялись дифракционные линии от чистого титана и хрома. Поэтому синтезируемые многослойные покрытия по данным рентгенофазового анализа можно считать двухфазными, содержащими только нитриды титана и хрома, которые и определяют свойства покрытия, во всем исследованном интервале давлений азота.

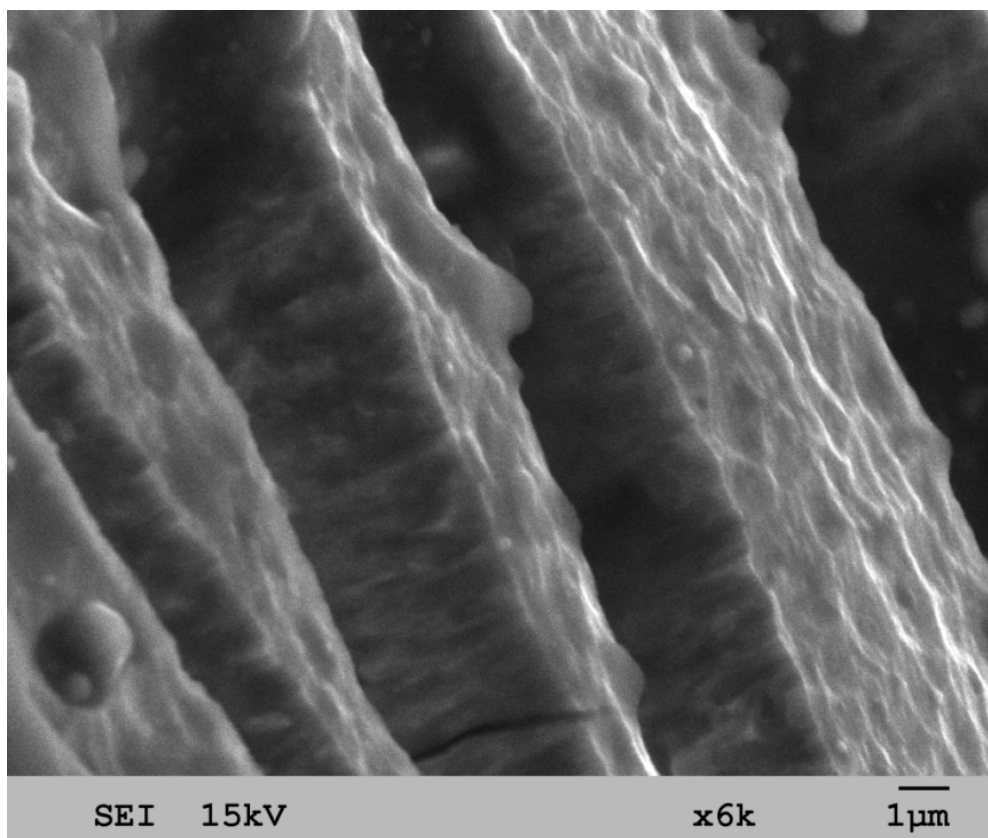


Рис.7.29. Общая фрактограмма излома многослойного покрытия TiN-CrN. $U_n = 230$ В, $P_N = 0,665$ Па, $T_n = 250$ °С, $H_\mu = 41,3$ ГПа

Нанослой мононитрида титана представляет собой фазу внедрения TiN с периодом кристаллической решетки $a = 0,4279$ нм, что превышает соответствующие значения для порошкового образца стехиометрического состава. Мононитрид хрома также представляет фазу внедрения CrN с периодом кристаллической решетки $a = 0,4195$ нм. Этот период решетки также превышает справочные значения периода кристаллической решетки нитрида хрома стехиометрического состава. Оба эти параметры определены в направлении [111].

Анализ интенсивности дифракционных линий от фазы TiN позволил установить, что экспериментально наблюдаемое соотношение интенсивности существенно отличается от теоретического, что может свидетельствовать о наличии аксиальной текстуры [111] по нормали к поверхности осаждения во всех нанослоях фазы TiN. Наблюдаемая интенсивность дифракционных линий от фазы CrN почти на порядок ниже. Сравнивались дифракционные максимумы для межплоскостного расстояния [111]. Это обстоятельство может быть связано с целым рядом факторов, основными из которых могут быть: меньшее содержание фазы CrN, отсутствие в нанослоях CrN аксиальной текстуры. Интегральная ширина дифракционной линии очень велика. Она в 2-3 раза превосходит ширину линий для соответствующих дифракционных максимумов для монослойного текстурированного покрытия TiN. Для фазы CrN такое сопоставление затруднительно из-за слабой интенсивности дифракционных линий. Анализ интенсивности

дифракционных линий может свидетельствовать о том, что с уменьшением толщины нанослоев фаза CrN в силу меньшей термодинамической устойчивости под воздействием ионной бомбардировки и локального разогрева растворяется в нитриде титана с образованием твердого раствора (Ti, Cr)N.

На это же указывает исследование структуры и фазового состава тонких пленок толщиной 50 нм, полученных последовательным осаждением еще более тонких нанослоев TiN и CrN на подложки из NaCl. В этом случае толщина нанослойной пары TiN-CrN не превышала 10 нм. По данным электронного дифракционного анализа какая-либо двухфазность не проявлялась. Из электронограмм следовало, что при такой толщине нанослоев в процессе осаждения образовывалась кубическая фаза твердого раствора (Ti, Cr)N со структурным типом кристаллической решетки NaCl, как и в случае моонитрида титана.

Таким образом, в процессе вакуумно-дугового осаждения метастабильных многослойных двухфазных наноструктурных покрытий TiN-CrN всегда наблюдается частичное растворение хрома в нанослое моонитрида титана независимо от толщины синтезируемых слоев. С уменьшением толщины слоев до некоторого критического предела происходит полное взаимное смешивание металлических компонент с образованием кубического твердого раствора (Ti, Cr)N.

Критическая толщина нанослоя, при которой происходит это полное смешивание титана и хрома, не является фундаментальной характеристикой. По-видимому, она полностью зависит от конкретных кинетических параметров процесса вакуумно-дугового осаждения.

Условия осаждения и твердость покрытий приведены в табл. 7.3. Видно, что твердость покрытий с периодом 40 нм, осажденных в интервале давлений 0,133...0,665 Па, составляет 40...42 ГПа (образцы №1-3). Однако при снижении давления ($P = 0,013$ Па) появляются пики твердости (образец №4).

7.3. Условия осаждения и твердость многослойных покрытий TiN-CrN

Номер образца	$U_{\text{пл}}$	P , Па	H , ГПа
1	230	0,665	41,3
2	230	0,4	40
3	230	0,133	42
4	230	0,013	52
5	—	—	50

После отжига образца №4 в вакууме при температуре 1000 °С в течение 2 ч его твердость снизилась от 52 до 50 ГПа. В табл. 7.3 образец №4 после отжига приведен под номером 5. Данные по отжигу

указывают на то, что многослойные TiN-CrN-покрытия обладают высокой термической стабильностью.

7.5.2.2. Покрытия TiN-CrN, осажденные с ионной имплантацией. Увеличить твёрдость покрытий и расширить интервал температур подложки осаждаемых покрытий возможно путём применения метода плазменной ионной имплантации и осаждения (РВП&D-метод) при синтезе двухфазных наноструктур TiN-CrN, который был успешно реализован при получении сверхтвёрдых покрытий моонитрида титана. Основное преимущество этого метода состоит в существенном снижении температуры синтеза (ниже 200 °С), что должно блокировать заметное диффузионное перемешивание компонентов системы.

Многослойные наноструктурные покрытия TiN-CrN с одновременной ионной имплантацией в процессе осаждения осаждались в модернизированной вакуумно-дуговой установке «Булат-6», а также проходили исследования по методикам, описанным выше для покрытий TiN-CrN без имплантации. На подложкодержатель наряду с отрицательным постоянным потенциалом подавали импульсный потенциал с длительностью импульсов 10 мкс, частотой следования 7 кГц и амплитудой 2000 В [51].

В случаях осаждения покрытий при режиме, сочетающем постоянный отрицательный потенциал подложки (230 В) и имплантацию ионов из газометаллической плазмы (титана, хрома и азота), при сопоставимых давлениях азота имеет место существенный прирост твердости (табл. 7.4) по отношению к покрытиям, полученным без имплантации.

7.4. Условия осаждения и твердость покрытий TiN-CrN с имплантацией ионов титана, хрома и азота. $U_{\text{имп}} = -2 \text{ кВ}$, $f = 7 \text{ кГц}$, $I_d = 85 \text{ А}$

Номер образца	$U_{\text{имп}}$	$P, \text{ Па}$	$H, \text{ ГПа}$
6	230	0,133	60
7	230	0,0133	61
8	—	—	55

После отжига образца №7 в вакууме при температуре 1000 °С в течение 2 ч его твердость снизилась от 61 до 55 ГПа. В табл. 5.3 образец № 7 после отжига приведен под номером 8. Данные по отжигу указывают на то, что многослойные TiN-CrN-покрытия, полученные с имплантацией ионов титана, хрома и азота с энергией 2000 В, также обладают высокой термической стабильностью. Между слоями находится диффузионная зона толщиной около 4 нм.

Из фрактограммы излома многослойного покрытия толщиной 6,1 мкм, которое осаждено при давлении азота $p = 0,133 \text{ Па}$ с имплантацией, видно, что оно имеет столбчатую структуру. Его твёрдость составляет 60 ГПа (рис. 7.30).

Данные по качественному рентгенофазовому анализу свидетельствуют о наличии в структуре многослойного покрытия двух фаз TiN и CrN, которые сохраняются после отжига в вакууме при 1000 °С в течение двух часов.

Основным фактором, обеспечивающим прирост твердости покрытия, по-видимому, может выступать дополнительное диспергирование структуры.

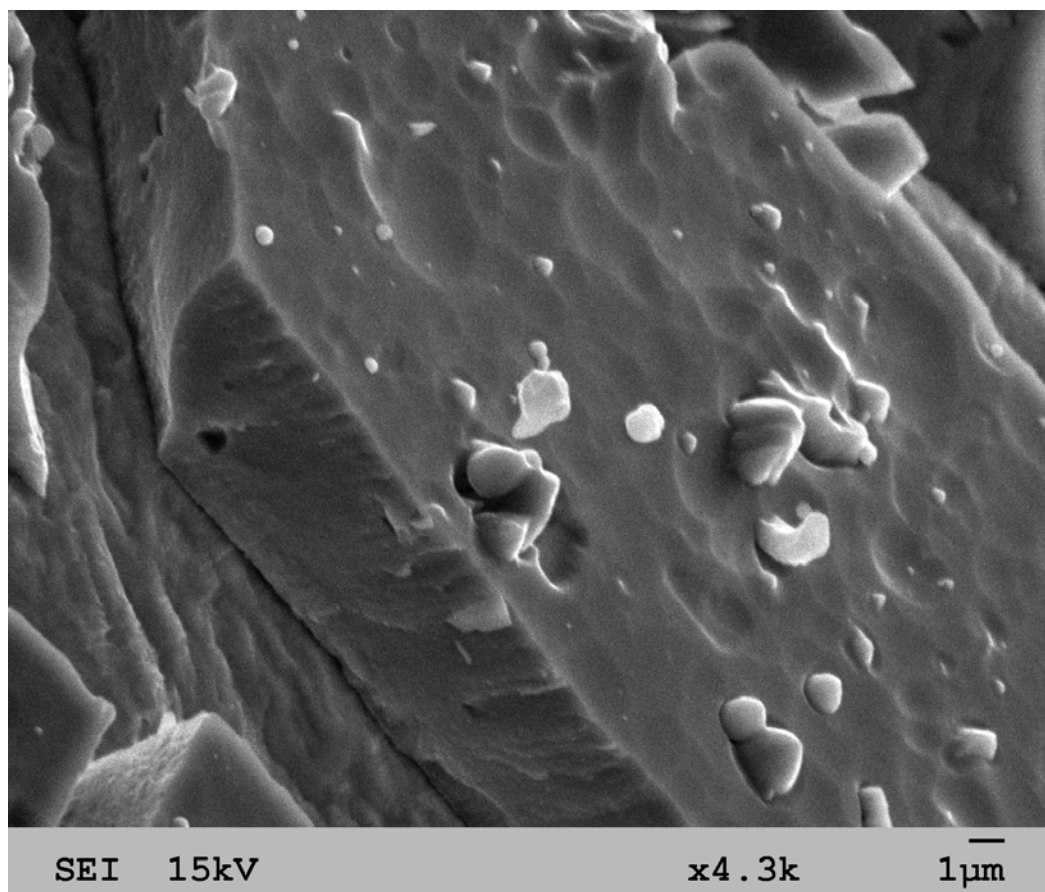


Рис.7.30. Фрактограмма излома многослойного покрытия TiN-CrN.
 $U_n = 230 \text{ В}$, $p_N = 0,665 \text{ Па}$, $T_n = 250 \text{ }^\circ\text{С}$, $H_\mu = 60 \text{ ГПа}$

Таким образом, многослойное покрытие TiN-CrN с периодом слоёв 40 нм содержит слои, представляющие собой фазу внедрения TiN с периодом кристаллической решетки $a = 0,4279 \text{ нм}$ и фазу внедрения CrN с периодом слоёв $a = 0,4195 \text{ нм}$ в направлении [111]. Оба эти параметра превышают соответствующие справочные значения для стехиометрических составов.

Твёрдость этих покрытий, осаждённых в интервале давлений 0,133...0,665 Па, составляет 40...42 ГПа. Однако при снижении давления ($P = 0,013 \text{ Па}$) твердость увеличивается до 52 ГПа.

После отжига образца в вакууме при температуре 1000 °С в течение 2 ч его твердость снизилась от 52 до 50 ГПа. Эти данные

указывают на то, что многослойные покрытия TiN-CrN обладают высокой термической стабильностью.

В случаях осаждения покрытий при режиме, сочетающем постоянный отрицательный потенциал подложки (230 В) и имплантацию ионов из газометаллической плазмы (титана, хрома и азота), при сопоставимых давлениях азота имеет место существенный прирост твердости по отношению к покрытиям, полученным без имплантации.

На поверхности покрытий, осаждённых как с ионной имплантацией, так и без неё, макрочастицы присутствуют, однако в объёме покрытий их существенно меньше.

После отжига образца в вакууме при температуре 1000 °С в течение 2 ч его твердость снизилась от 61 до 55 ГПа. Эти результаты указывают на то, что многослойные TiN-CrN-покрытия, полученные с имплантацией ионов титана, хрома и азота с энергией около 2000 эВ также обладают высокой термической стабильностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gleiter. Nanocrystalline materials. Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultra-Fine Microstructures / eds. M. Nastasi et al. Netherlands: Kluwer Akad.Publ., 1993, p 3-35.
2. H. Gleiter Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. 2000, v. 48, p. 1-29.
3. Р.А. Андриевский, А.М. Глейзер. Прочность наноструктур // Успехи физических наук. 2009, т. 179, № 4, с. 337-358.
4. Е. Шейнман. Сверхтвердые покрытия из нанокompозитов. Обзор зарубежной литературы // Металловедение и термическая обработка металлов. 2008, № 12 (642), с. 41-47.
5. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // Успехи физических наук. 2009, т. 179, № 1, с. 1-29.
6. S. Veprék, S. Reiprich. A concept for the design of novel superhard coatings // The Solid Films. 1995, v. 268, N 1-2, p. 64-71.
7. S. Veprék. The search for novel, superhard materials // Journal of Vacuum Science and Technology. 1999, v. A 17(5), p. 2401 – 2420.
8. S. Veprék, M.G.J. Veprék-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // Thin Solid Films. 2005, v. 476, p. 1-29.
9. Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials / By edited R. Shulz. Part 1. Transtech Publications, Zurich, 1996, p. 263.
10. G. Palumbo, S.J.Thorple, K.T.Aust. On the Contribution of Triple Junctions to Structure and Properties of Nanocrystalline Materials // Scripta Metall. Mater. 1990, v. 24, p. 1347-1350.

11. S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review // *Surface and Coatings Technology*. 2003, v. 167, p. 113-119.
12. T.G. Nieh, J. Wadsworth. Hall Petch relation in nanocrystalline solids // *Scripta Metall. Mater.* 1991, v. 125, p. 955.
13. H. Hahn, K.A. Padmanabhan. A Model for the Deformation of Nanocrystalline Materials // *Phil. Mag.* 1997, v. B76, p. 559-571.
14. S. Veprék. New development in superhard castings^ the superhard nanocrystalline-amorphous composites // *The Solid Films*. 1998, v. 317, p. 449-454.
15. J. Patscheider. Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protection. // *MRS Bull.* 2003, v. 28, № 3, p. 180-183.
16. J. Musil. Hard and superhard nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2000, v. 125, p. 322-330.
17. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2003, v. 174-175, p. 725-731.
18. J. Vetter, H.J. Scholl, O. Knotek. (TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation // *Surface and Coatings Technology*. 1995, v. 74-75, p. 286-291.
19. C. Gautier, J. Magnet. Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum ARC evaporation // *Thin Solid Films*. 1997, v. 295, p. 43-52.
20. R.J. Hebert, J.H. Perepezko, H. Rosner, G. Wilde. Dislocation formation during deformation-induced synthesis of nanocrystals in amorphous and partially crystalline amorphous $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ alloy // *Scripta Materialia*. 2006, v. 54, N 1, p. 25-29.
21. J. Grilhe. Mechanical properties of layered structure and thin films on substrates // *Mechanical Properties and Deformation Behaviour of Materials Having Ultra-Fine Microstructures*. Netherlands: Kluwer Acad. Publ. 1993, p. 255.
22. A. Madan, P. Yashar, M. Shinn, S.A. Barneu. An x-ray diffraction study of epitaxial TiN/NbN superlattices // *Thin Solid Films*. 1997, v. 302, p. 147-154.
23. S.H. Yao. Evaluation of TiN/AlN nano-multilayer coatings on drills used for micro-drilling // *Surface and Coatings Technology*. 2005, v. 197, p. 351-357.
24. S.H. Yao, Y.L. Su, W.H. Kao, T.H. Liu. On the microdrilling and turning performance of TiN/AlN nano-multilayer films // *Materials Science and Engineering. A*. 2005, v. 392, Issues 1-2, p. 340-347.
25. C. Ducros, V. Benevent, F. Sanchette. Deposition, characterisation and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools // *Surface and Coatings Technology*. 2003, v. 163-164, p. 681-688.

26. P.Eh. Hovsepian, D.V. Lewis, W.-D. Munz. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2000, v. 133-134, p. 166-175.
27. J. Musil, Vlcek. Magnetron sputtering of film with controlled texture and grain size // *Materials Chemistry and Physics*. 1998, v. 54, p. 16-122.
28. J.L. He, Y. Sethuhara, I. Shimuzu, S. Miyake. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition of copper // *Surface and Coatings Technology*. 2001, v. 137, p. 38 – 42.
29. J. Musil, J. Vlcek. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties // *Surface and Coatings Technology*. 2001, v. 142 – 144, p. 557 – 566.
30. J. Musil, H. Hruby, P. Zeman, H. Zeman et al. Hard and superhard nanocomposite Al-Cu-N films prepared by magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 2001, v. 142-144, p. 603 – 609.
31. G.A. Pribytkov, E.N. Korosteleva, S.G. Psakhie, I.M. Goncharenko, Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, P.M. Shanin, A.V. Gurskih, V.V. Korjova, Yu.P. Mironov. Nanostructured titanium nitride coatings produced by arc sputtering of composite cathodes. I. Cathodes structure, phase composition and sputtering peculiarities // *Proceedings of 7th Int. Conf. On Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. Tomsk, 2004, p. 163 – 166.
32. H.S. Myung, H.M. Lee, L.R. Shaginyan, J.G. Han. Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings. // *Surface and Coatings Technology*. 2003, v. 163-164, p. 591-596.
33. J. Musil, P. Zeman, H. Hruby, P.H. Mayrhofer. ZrN/Cu nanocomposite film – a novel superhard material // *Surface and Coatings Technology*. 1999, v. 120-121, p. 179-183.
34. J. Musil, J. Vlcek, P. Zeman, Y. Setsuhara, S. Niyake, S. Konuma, M. Kumagai, C. Mitterer. Morfology and microstructure of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings // *Japan Journal of Applied Physics*. 2002, v. 41. Part 1, N 11A. P. 6569-6533.
35. G. Han, H.S. Myung, H.M. Lee, L.R. Shaginyan. Microstructure and mechanical properties of Ti-Ag-N and Ti-Cr-N superhard nanostructured coatings. // *Surface and Coatings Technology*. 2003, v. 174-175, p. 738-743.
36. P. Karvankova, H.-D. Mannling, C. Eggs, S. Veprek. Thermal stability of ZrN-Ni and CrN-Ni superhard nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2001, v. 146-147, p. 280-285.
37. S. Sambasian and W.T. Petuskey. Phase chemistry in the Ti-Si-N system: Thermochemical review with phase stability diagrams // *Journal of Materials Research*. 1994, v. 9, N 9, p. 2362-2369.
38. S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, S. Veprek. Microstructure of novel superhard nanocrystalline-amorphous composites as

analyzed by high resolution transmission electron microscopy // Journal of Vacuum Science and Technology. 1998, v. B 16(1), p. 19-22.

39. Kauffmann, G. Dehm, V. Schier, A. Schattke, T. Beck, S. Lang, E. Arzt. Microstructural size effects on the hardness of nanocrystalline TiN/amorphous-Si₃N_x coatings prepared by magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2005, v. 473, p. 114 – 122.

40. В.Г. Брень, А.Г. Калинин, В.В. Кунченко, А.А. Андреев и др. О плазменном нанесении покрытий на упрочняемую сталь с низкой температурой отпуска // Защита металлов. 1978, т. XIV, № 5, с. 551.

41. Ю.В. Кунченко, И.М. Неклюдов, В.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов, А.А. Андреев. Слоистые Ti-Cr-N-покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2007, № 2, с. 203-214.

42. В.В. Кунченко, Ю.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов, И.М. Неклюдов, А.А. Мигаль, А.А. Романов, Н.Т. Гладких, А.П. Крышталъ, Ю.Г. Казаринов. Наноструктурные сверхтвёрдые TiN/a-Si₃N₄-покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2006, № 1, с. 92-97.

43. A. Karimi, Y. Wang, T. Cselle, M. Morstein. Fracture mechanisms in nanoscale layered hard thin films // Thin Solid Films. 2002, v. 420-421, p. 275-280.

44. S. Ma, J. Prochazka, P. Karvankova, Q. Ma, X. Niu, X. Wang, D. Ma, K. Xu, S. Veprek. Comparative study of the tribological behaviour of superhard nanocomposite coatings nc-TiN/a-Si₃N₄ with TiN // Surface and Coatings Technology. 2005, v. 194, p. 143-148.

45. M. Jilek, T. Cselle, P. Holumbar, M. Morstein, M.G.J. Veprek-Heijman, S. Veprek. Development of Novel Coating Technology by Vacuum Arc with Rotating Cathodes for Industrial Production of nc-(Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si₃N₄ Superhard Nanocomposite Coatings for Dry, Hard Machining // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2004, v. 24, N 4, p. 493-510.

46. S. Veprek, H.-D. Mannling, P. Karvankova, J. Prochazka. The issue of the reproducibility of deposition of superhard nanocomposites with hardness of ≥ 50 GPa // Surface and Coatings Technology. 2006, v. 200, p. 3876-885.

47. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: НИЦ ХФТИ, 2005, 236с.

48. J. Pelletier, A. Anders. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology and applications // IEEE Transactions on Plasma Science. 2005, v. 33, N 6, p. 1944-1959.

49. M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, R.N. Tarant, S.H.M. Lim, D.G. McCulloch. Plasma-based ion implantation utilising a cathodic arc plasma // *Surface and Coatings Technology*. 2003, v. 156, p. 136–142.
50. A.J. Perry, J.R. Treglio, A.F. Tian. Low-temperature deposition of titanium nitride // *Surface and Coatings Technology*. 1995, v. 76-77, p. 815–820.
51. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.П. Руденко. Модернизация серийной установки «Булат-6» для синтеза вакуумно-дуговых покрытий методом плазменной ионной имплантации и осаждения, а также ионного безводородного азотирования // Сб. докл. Межд. конф. «Нанотехнологии». Харьков: ННЦ ХФТИ, 2008, т. 1, с. 5-14.
52. А.А. Андреев, В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой. Осаждение сверхтвёрдых вакуумно-дуговых TiN-покрытий // *Физическая инженерия поверхности*. 2006, т.4, №3-4, с. 179-183.
53. В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань, А.А. Андреев, В.А. Столбовой. Сопоставление характеристик вакуумно-дуговых наноструктурных TiN-покрытий, осаждаемых при подаче на подложку высоковольтных импульсов // *Физическая инженерия поверхности*. 2007, т.5, № 1-2, с. 94-97.
54. В.М. Шулаев, А.А. Андреев. О возможном механизме возникновения ячеистого микрорельефа на поверхности наноструктурных вакуумно-дуговых покрытий // Сб. научных трудов Межд. конф. ФММН-2009. Харьков, 2009, с. 587-589.
55. В.Е. Панин, В.П. Сергеев, А.В. Панин и др. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий – эффективный способ упрочнения современных конструкционных и инструментальных материалов // *Физика металлов и металловедение*. 2007, т.104, №6, с.650 - 660
56. И.И. Аксёнов, Ю.Н. Антуфьев, В.Г. Брень и др. Влияние давления газа в реакционном объёме на процесс синтеза нитридов при конденсации плазмы металлов // *Химия высоких энергий*. 1986, т.20, №1, с. 82–86.
57. T. Ikeda, H. Satoh. Phase formation and characterisation of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method // *Thin Solid Films*. 1991, v. 195, p. 99 – 110.
58. В.В. Кунченко, А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов. Структура и свойства эрозионно-стойких вакуумно-дуговых покрытий на основе нитридов титана // *Научные ведомости (Россия)*. 2001, № 2(15), с. 21- 25.
59. В.М. Шулаев, А.Л. Васильев, В.Я. Шкловер, Н.А. Швындина, А.А. Андреев. Структура сверхтвёрдых покрытий нитрида титана, полученных в условиях однонаправленного роста по механизму «плазма-твёрдое тело» // *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2008, т. 6/1 (36), с. 41-47.

60. Пат. № 4 436 830 США, МКИ C04B 35/3. Coating for metal-cutting tools / A.A. Andreev, I.V. Gavrilko, A.G. Gavrilov, A.S. Vereschaka, V.P. Zhed, V.G. Padalka, A.K. Sinelschikov.

61. Ю.В. Кунченко, И.М. Неклюдов, В.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов, А.А. Андреев. Слоистые Ti-Cr-N-покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2007, №2, с. 203-214.

62. Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко, И.М. Неклюдов, Г.Н. Картмазов, А.А. Андреев. Формирование нанослойных TiN_x - CrN_x -покрытий методом вакуумно-дугового осаждения // Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи «Нанотехнологии-2008». Харьков: ННЦ ХФТИ, 2008, с.226-238.

63. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой. Структура и свойства нанокристаллических многослойных покрытий на основе нитридов титана и хрома // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2008, №4/4(34), с.47-52.

Глава 8

АВТОМАТИЗАЦИЯ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ И НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

8.1. Варианты автоматизированных вакуумно-плазменных установок

Развитие компьютерной техники в последние два десятилетия привело к широкому применению компьютеров в качестве управляющих машин. Автоматизированные системы управления (АСУ) на базе персональных компьютеров и программируемых логических контроллеров используются в машиностроении для управления всеми видами технологических машин: станками, кузнечно-прессовым оборудованием, промышленными роботами, установками для термообработки, литейными машинами и т.д.

Вакуумно-плазменная установка без системы управления воспринимается сегодня как анахронизм. Оснащение установок системами управления диктуется, прежде всего, тем, что:

- возросли требования пользователей к удобству обслуживания установок, внешнему виду и эргономичности человеко-машинного интерфейса;
- появилась возможность – благодаря автоматизации - получать репродуцируемое качество продукции без участия высококвалифицированного оператора.

Наиболее эргономичные человеко-машинные интерфейсы возможны, когда основой системы управления является персональный компьютер с графической операционной системой семейства Windows. Такие системы, называемые компьютерными системами управления, отличаются от систем на базе программируемых логических контроллеров более широкими функциональными возможностями, но они могут уступать в быстродействии. Управление физическими процессами, протекающими в вакуумно-плазменных установках, как правило, не требует от системы высокого быстродействия, поэтому большинство современных вакуумно-плазменных установок оснащено компьютерными системами управления.

Степень (глубина) автоматизации вакуумно-плазменной установки может быть разной. В зависимости от того, каковы функции системы управления, можно выделить следующие степени автоматизации установки:

- *установка без автоматизации (с ручным управлением через компьютерный интерфейс)* – установка, большинство органов управления и индикация состояния которой выведены на панель оператора, оснащенную графическим монитором;
- *установка с частичной автоматизацией (с автоматизацией рутинных операций)* – установка, отличающаяся от предыдущего

варианта тем, что рутинные операции, управляемые по жестким алгоритмам, реализуются системой управления без участия оператора; к таким операциям принадлежат: вакуумирование и девакуумирование рабочей камеры с исключением запрещенных состояний, поддержание заданных оператором давления и состава рабочей газовой среды, поддержание заданных оператором значений тока и напряжения источников питания, нагрев и охлаждение рабочей камеры и т.д.;

- **установка с программным управлением (с автоматизацией технологических процессов)** – установка, система управления которой позволяет оператору формальным образом описывать технологический процесс и воспроизводит этот процесс сколь угодно раз автоматически, без участия оператора.

В условиях современного серийного производства при недостатке квалифицированных кадров особенно актуальны установки с программным управлением, которые требуют высокой квалификации оператора только на этапе описания техпроцесса, т.е. при создании управляющей программы, но при воспроизведении техпроцесса могут обслуживаться относительно низкоквалифицированным персоналом.

8.2. Формализованное описание вакуумно-плазменной установки как объекта программного управления

Анализ внешних информационных связей компьютерных систем управления вакуумно-плазменными установками показывает, что для управления установкой необходимо организовать информационный обмен со следующими устройствами:

- устройствами электроавтоматики;
- специальными информационно-измерительными системами;
- устройствами управления отдельными подсистемами установки (устройствами управления нижнего уровня);
- системой управления верхнего уровня, координирующей работу нескольких систем управления установками.

Термин «электроавтоматика» является в большой степени условным. Обычно к устройствам электроавтоматики относят:

- дискретные исполнительные элементы и датчики;
- исполнительные элементы, управляемые аналоговым сигналом, и датчики, выдающие аналоговый информационный сигнал.

Связь компьютерной системы программного управления с устройствами электроавтоматики осуществляется или по отдельным каналам (проводам), или по какому-либо сетевому интерфейсу. Во втором случае система управления физически осуществляет связь не непосредственно с исполнительными элементами и датчиками, а с некоторым удаленным сетевым модулем связи, к которому они подключены.

Сетевые интерфейсы используются и для связи с остальными контрагентами компьютерной системы программного управления,

перечисленными выше. К наиболее распространенным сетевым интерфейсам относятся: Industrial Ethernet; Profibus DP; серийные интерфейсы RS-232/422/485; ControlNet; CAN DeviceNet; Interbus S.

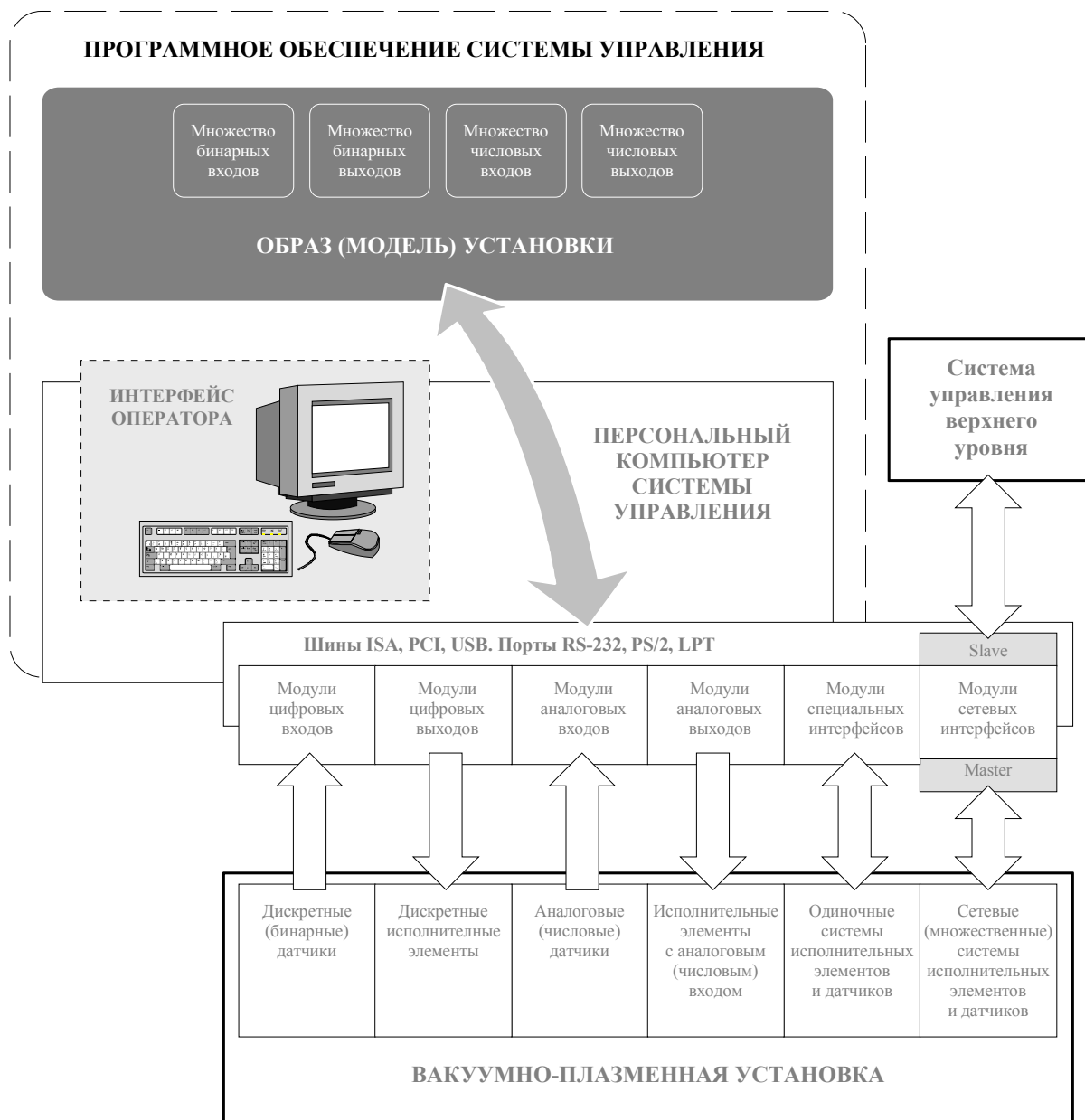


Рис. 8.1. Обобщенная модель информационных связей вакуумно-плазменной установки с ее системой управления

Известны примеры применения в вакуумно-плазменных установках протоколов TCP/IP и USB. В промышленности на практике используется значительно большее количество сетевых интерфейсов и протоколов, чем названо. Это связано с тем, что общего стандарта в настоящее время не существует и разработкой сетевых интерфейсов занимается большое количество фирм, конкурирующих между собой и продвигающих каждая свой вариант сетевого интерфейса. Информационные связи компьютерной системы программного управления вакуумно-плазменной установки в общем виде показаны на рис. 8.1.

Устройствам электроавтоматики в компьютерной системе программного управления поставлены в соответствие входные и выходные ячейки. Минимальный размер ячейки-образа бинарного входа или выхода – 1 бит, размер ячейки-образа аналогового входа или выхода определяется форматом чисел, использующихся в системе управления для операций над информацией, приходящей от аналоговых датчиков и задающей состояние аналоговых исполнительных элементов.

Система циклически опрашивает бинарные и аналоговые входы и обновляет входные массивы после каждого опроса в зависимости от актуального состояния входов. Содержимое выходных массивов также циклически передается на исполнительные устройства, задавая их текущее состояние.

Сетевые интерфейсы, по которым происходит информационный обмен компьютерной системы программного управления с внешними устройствами, представляют собой средство передачи пакетной информации. По сетевому интерфейсу каждый раз передается пакет информации, имеющий конечную длину. Со стороны компьютерной системы управления переданная информация помещается в конечный буфер, который может периодически обновляться. Буфер формально может рассматриваться как набор ячеек (регистров) для хранения информации.

Аналогично ситуации с бинарными и аналоговыми входами и выходами каждому буферу обмена по сетевому интерфейсу можно поставить в соответствии бинарный входной и выходной массивы, а также числовой входной и выходной массивы. Необходимость в бинарных массивах может возникнуть тогда, когда по сетевому протоколу принимается состояние дискретных (бинарных) датчиков и передается заданное состояние дискретных (бинарных) исполнительных элементов.

Обобщая вышесказанное, вакуумно-плазменная установка представляет собой дискретный объект управления (дискретную технологическую машину), который в общем виде можно представить как совокупность следующих компонентов [8.1]:

- множество бинарных входов (каналов связи с дискретными датчиками);
- множество бинарных выходов (каналов связи с дискретными исполнительными элементами);
- множество числовых входов (каналов связи с датчиками, имеющими аналоговый или числовой выход);
- множество числовых выходов (каналов связи с исполнительными элементами, управляемыми аналоговым или числовым заданием).

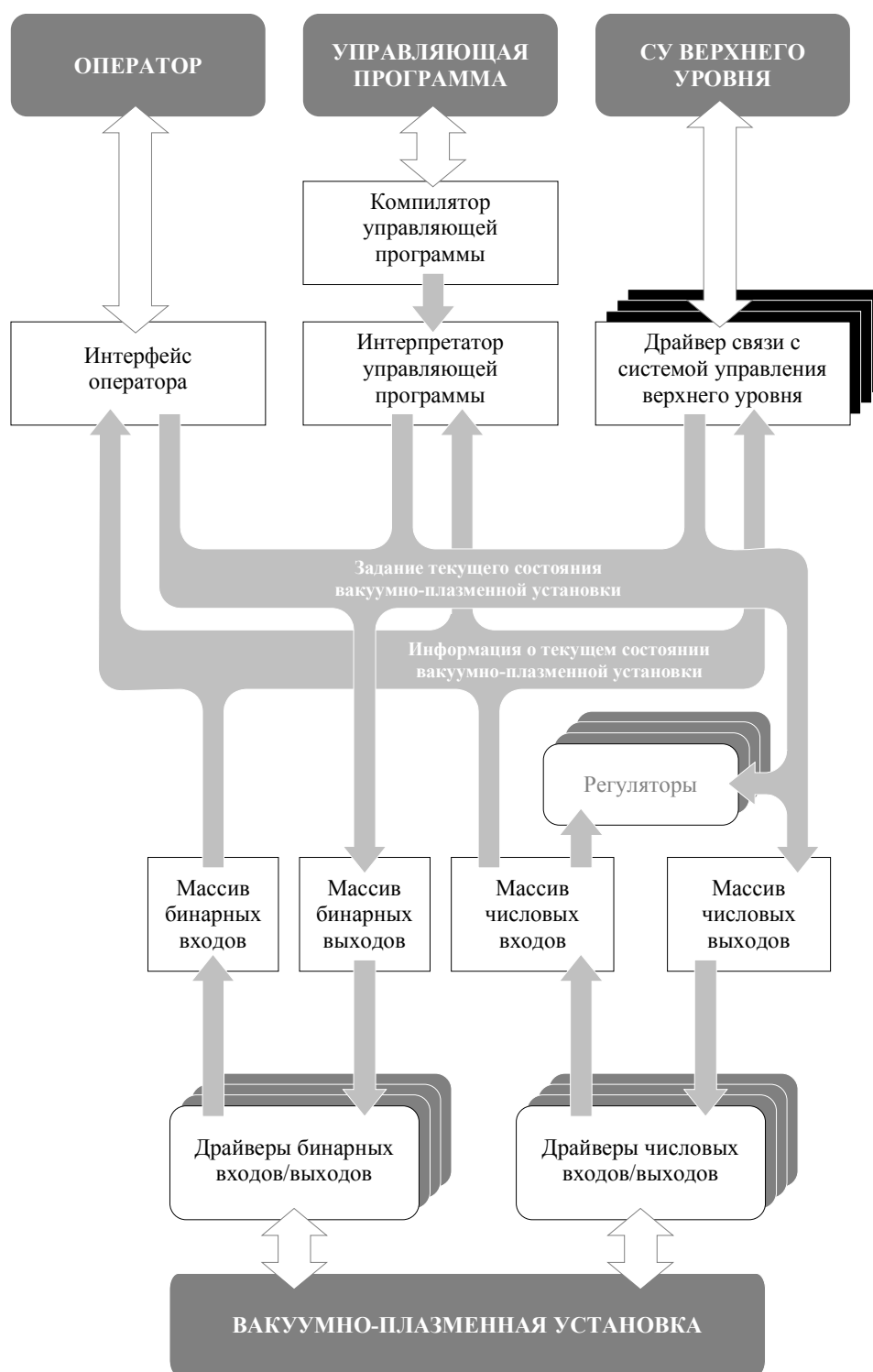


Рис. 8.2. Информационная модель программного обеспечения компьютерной системы программного управления вакуумно-плазменной установкой

Основным признаком дискретных технологических машин является отсутствие в их составе многозвенных управляемых механизмов, требующих позиционного управления. При этом дискретные технологические машины могут включать в себя однокоординатные механизмы, управляемые по скорости (например, технологические машины, содержащие вентиляторы, насосы, мешалки и т.п.). Дискретные технологические машины чрезвычайно многообразны и широко распространены в промышленности. Однако, несмотря на то, что по сложности такие технологические машины могут не уступать системам ЧПУ металлорежущих станков и даже превосходить их, с точки зрения устройства связи системы управления с объектом управления они являются частным случаем обобщенной технологической машины.

Информационная модель программного обеспечения обобщенной компьютерной системы программного управления вакуумно-плазменной установкой показана на рис. 8.2.

8.3. Пример компьютерной системы управления вакуумно-плазменной установкой

Общность вакуумно-плазменных установок как дискретных объектов программного управления позволяет поставить задачу создания универсальной компьютерной системы управления с переналаживаемыми интерфейсами «человек – машина» и «система – объект управления».

В Центре физико-технологических исследований Московского государственного технологического университета «Станкин» (ЦФТИ МГТУ «Станкин») была разработана компьютерная система программного управления вакуумно-плазменными установками, получившая название PVD Control Center [8.2]. Этой системой были оснащены вакуумно-плазменные установки серии «Станкин-АПП-1А» (рис. 8.3), изготовленные в 2003-2004 гг. по заказам фирм Strong Metal Technology (КНР) и АО «АвтоВАЗ» (Тольятти), установка «Станкин-АПП-2А», изготовленная в 2004 году по заказу ММПП «Салют» (Москва), и установка «Станкин-АПП-3А», изготовленная в 2005 году.

Все установки сделаны по образцу и, хотя отличаются друг от друга составом и количеством блоков и подсистем, принципиальных различий не имеют. Структурная схема системы управления установкой «Станкин-АПП-1А» приведена на рис. 8.4.



Рис. 8.3. Вакуумно-плазменная установка «Станкин-АПП-1А», разработанная в ЦФТИ МГТУ «Станкин», с компьютерной системой программного управления

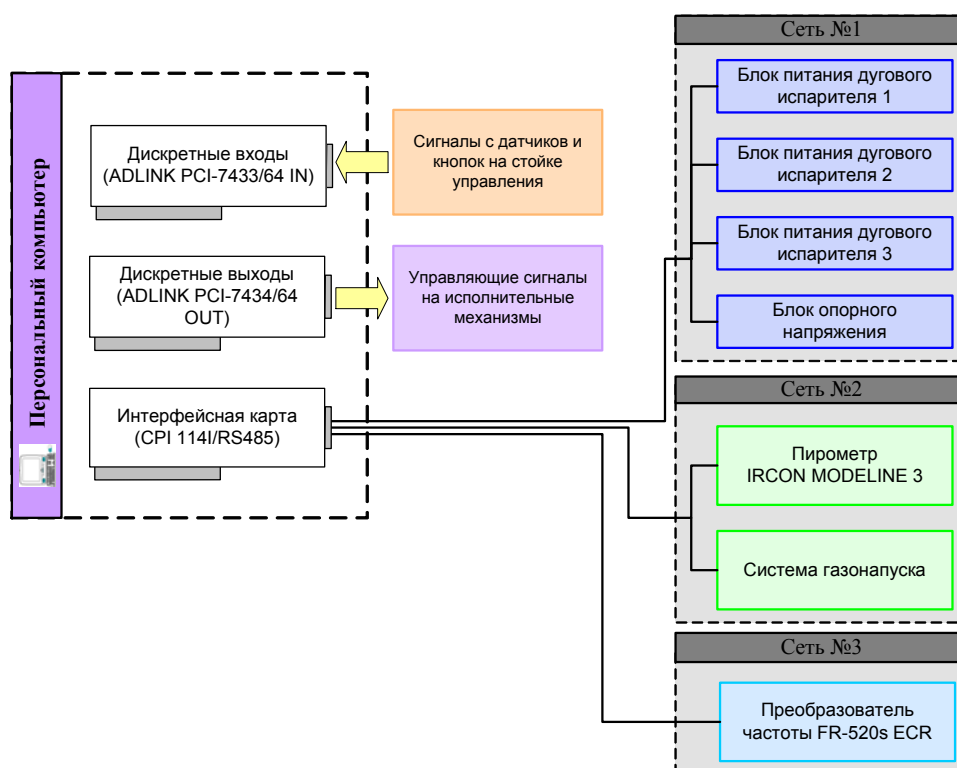


Рис. 8.4. Укрупненная структура управления вакуумно-плазменной установкой «Станкин-АПП-1А»

Интерфейсом между системой и объектом управления являются дискретные входы/выходы с номинальными уровнями сигналов 5 В и три канала серийных интерфейсов RS485. Программное обеспечение, работающее под операционной системой WINDOWS 2000, выполняет следующие функции:

- визуализация состояния всех подсистем вакуумно-плазменной установки в процессе ее работы на мониторе компьютера системы управления;
- обеспечение ручного управления всеми подсистемами с персонального компьютера с использованием пиктограмм и мнемосхем на экране монитора, мыши и клавиатуры (см. фрагмент графического интерфейса системы управления вакуумно-плазменной установкой, приведенный на рис. 8.5);
- блокировка запрещенных состояний подсистем;
- автоматическое управление рутинными операциями (откачкой, напуском воздуха, охлаждением и нагревом камеры установки)
- обеспечение программирования пользователем и последующего воспроизведения различных циклов вакуумно-плазменной обработки или отдельных отрезков цикла в автоматическом режиме (без участия пользователя).

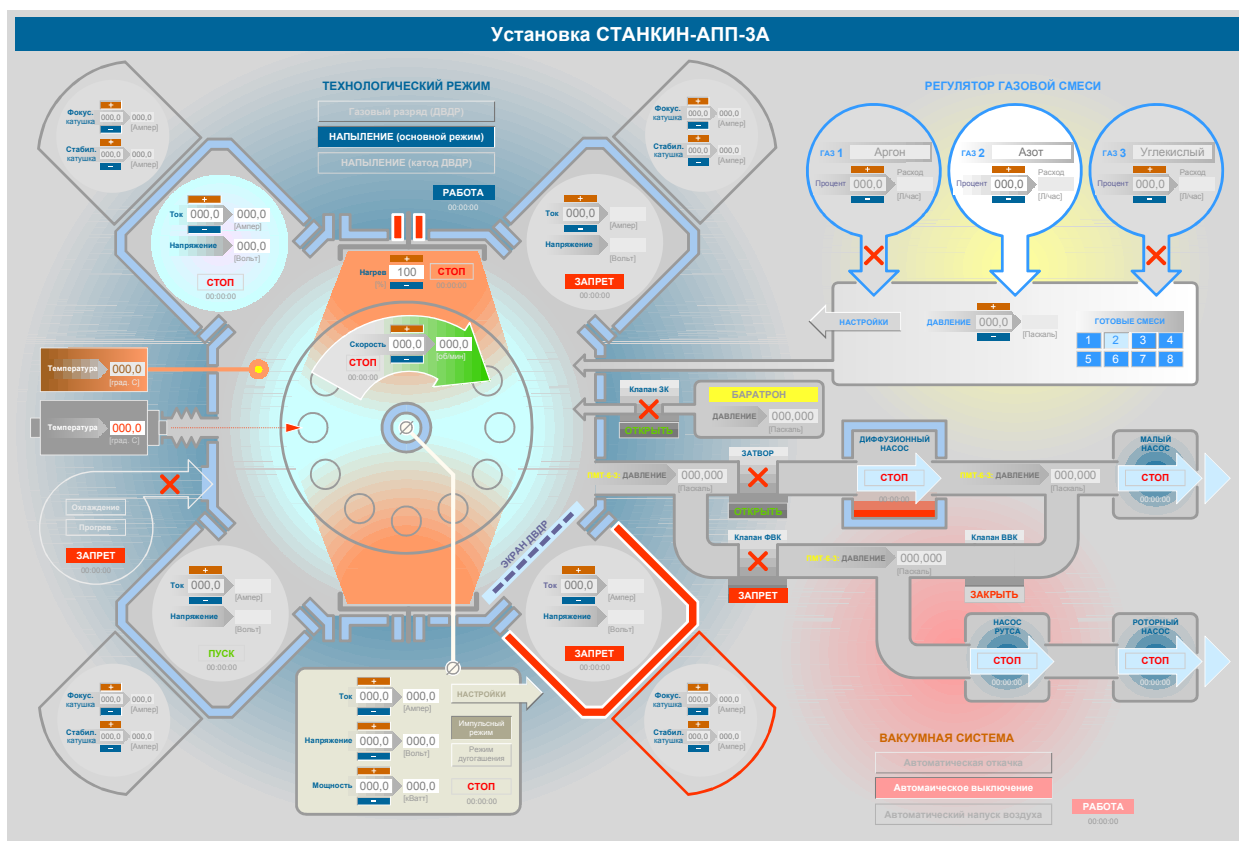


Рис. 8.5. Фрагмент графического интерфейса системы управления вакуумно-плазменной установкой «Станкин-АПП-3А»

8.4. Пример управления источниками питания

Вакуумно-плазменные установки серии «Станкин-АПП» оснащаются управляемыми источниками питания польской фирмы Advanced Converters. Как блоки питания дуговых испарителей ARM-15, так и блоки опорного и высокого напряжения RBP-18 и RBP-36 имеют собственный микропроцессорный модуль управления и способны поддерживать заданные выходные параметры (ток, напряжение и мощность) с высокой точностью в условиях непостоянства внешней по отношению к блокам среды. Связь блоков с системой управления осуществляется по серийному интерфейсу RS-485.

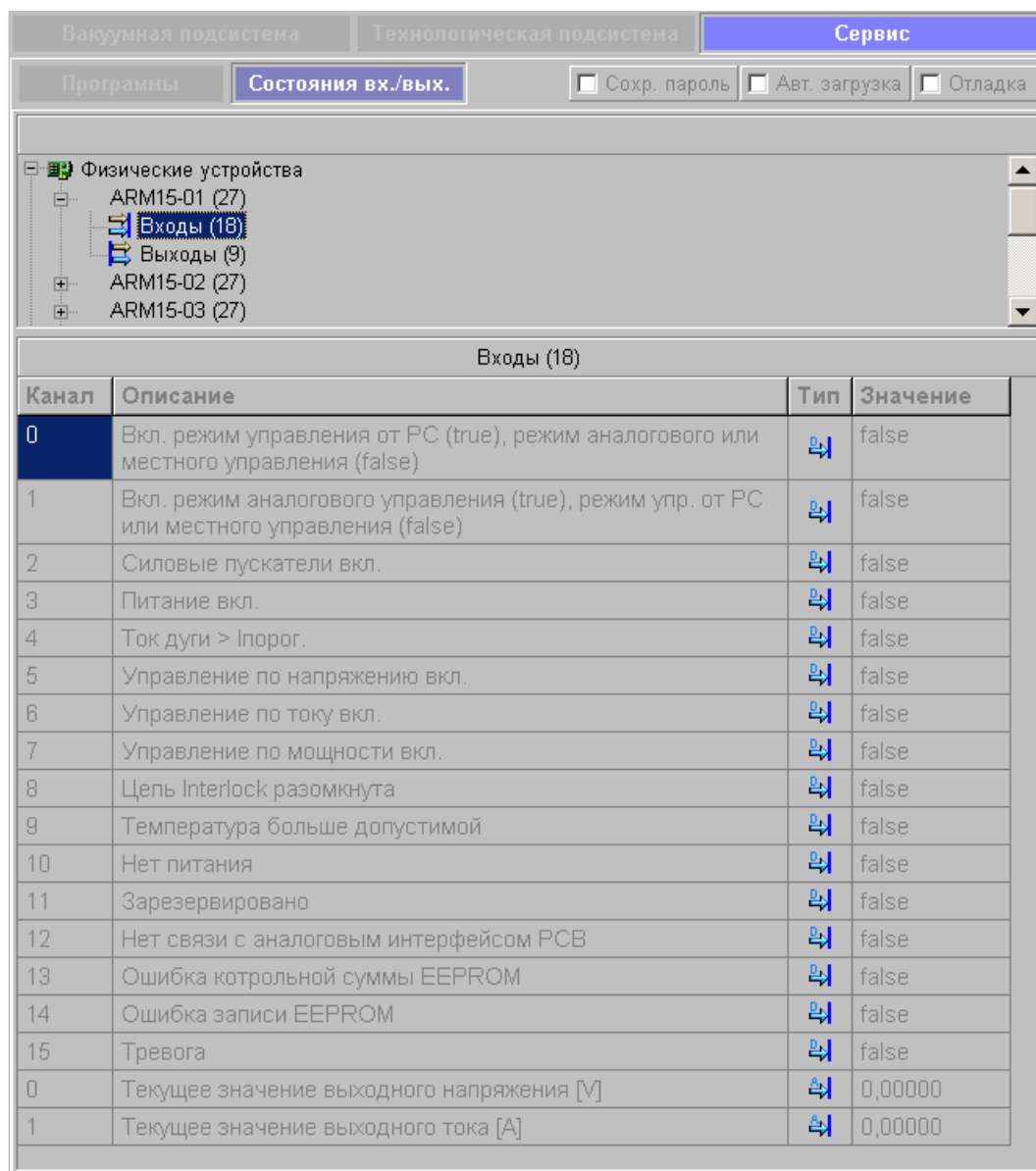


Рис. 8.6. Фрагмент интерфейса системы управления вакуумно-плазменной установкой «Станкин-АПП-1А» с перечнем бинарных и числовых входов блока ARM-15

В соответствии с общей идеологией системы управления каждый блок как дискретный объект управления описывается множеством бинарных и числовых входов и выходов. В качестве примера на рис. 8.6 и 8.7 приведено подобное описание блока питания дугового испарителя ARM-15. Показано окно сервиса, содержащее список входов и выходов блока питания в табличном виде. Оператор в режиме отладки имеет возможность менять значения выходов и следить за изменениями состояния входов. В штатном режиме работы для удобства оператора на экран (на общую мнемосхему установки, см. рис. 8.5) выводятся не все параметры блока, а только те, которые необходимы для управления технологическим процессом в каждый момент времени.

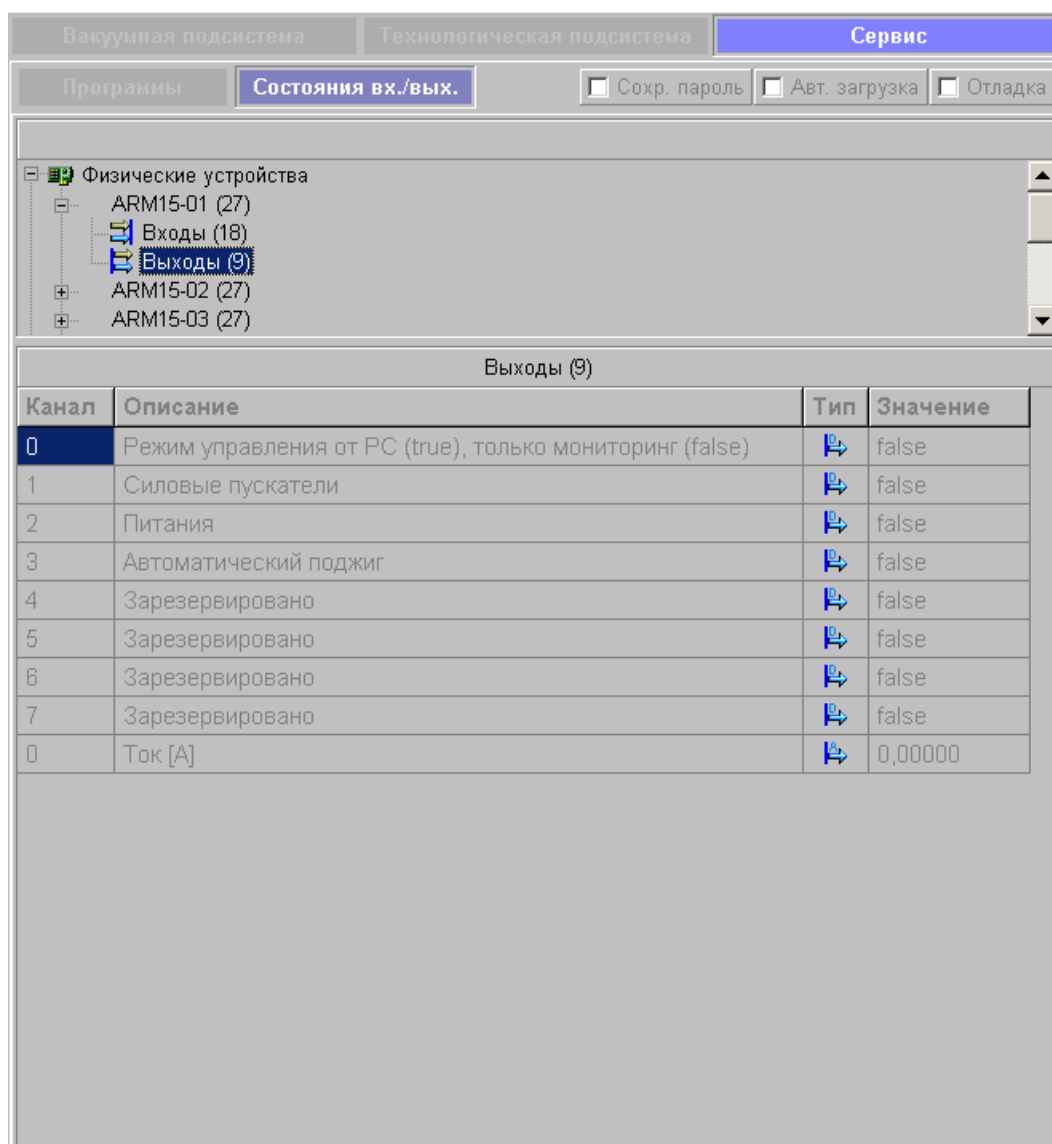


Рис. 8.7. Фрагмент интерфейса системы управления вакуумно-плазменной установкой «Станкин-АПП-1А» с перечнем бинарных и числовых выходов блока ARM-15

Аналогичным образом в системе представлен блок высокого и опорного напряжения.

8.5. Управление давлением и составом газовой среды

Давление и состав газовой среды в рабочей камере вакуумно-плазменной установки существенным образом влияют на характеристики изделий, в частности на характеристики наносимого покрытия. Если в камеру подается смесь из двух или более газов, то система управления должна автоматически поддерживать давление смеси и одновременно – массовое или объемное процентное соотношение газов.

Для подачи в камеру смеси газов в заданном соотношении применяются управляемые регуляторы расхода газа (РРГ) – дискретные элементы с числовым (аналоговым) входом.

Различают два способа поддержания заданного давления в камере: с регулятором на выходе и с регулятором на входе. Поддержание давления с регулятором на выходе подразумевает применение наряду с РРГ некоторого средства регулирования производительности откачки, например управляемого лепесткового клапана (дресселя), устанавливаемого между камерой и насосной системой. С точки зрения управления такой способ проще, поскольку за поддержание состава смеси и давления отвечают разные исполнительные элементы. Существенным недостатком такого метода являются затраты на управляемый дроссель, которые могут оказаться очень значительными.

Поддержание давления с регулятором на входе осуществляется в результате изменения суммарного расхода подаваемой в камеру через РРГ газовой смеси, без управления производительностью откачки. Исключение средства управления откачкой экономит затраты, но, с точки зрения управления, такой способ сложнее, потому что при изменениях суммарного расхода смеси через все РРГ система управления должна постоянно поддерживать заданное соотношение расходов через отдельные РРГ.

Тем не менее, задача управления может быть успешно решена. Например, в установках серии «Станкин-АПП» применяется трехканальная система газонапуска с регулированием давления на входе (рис. 8.8).

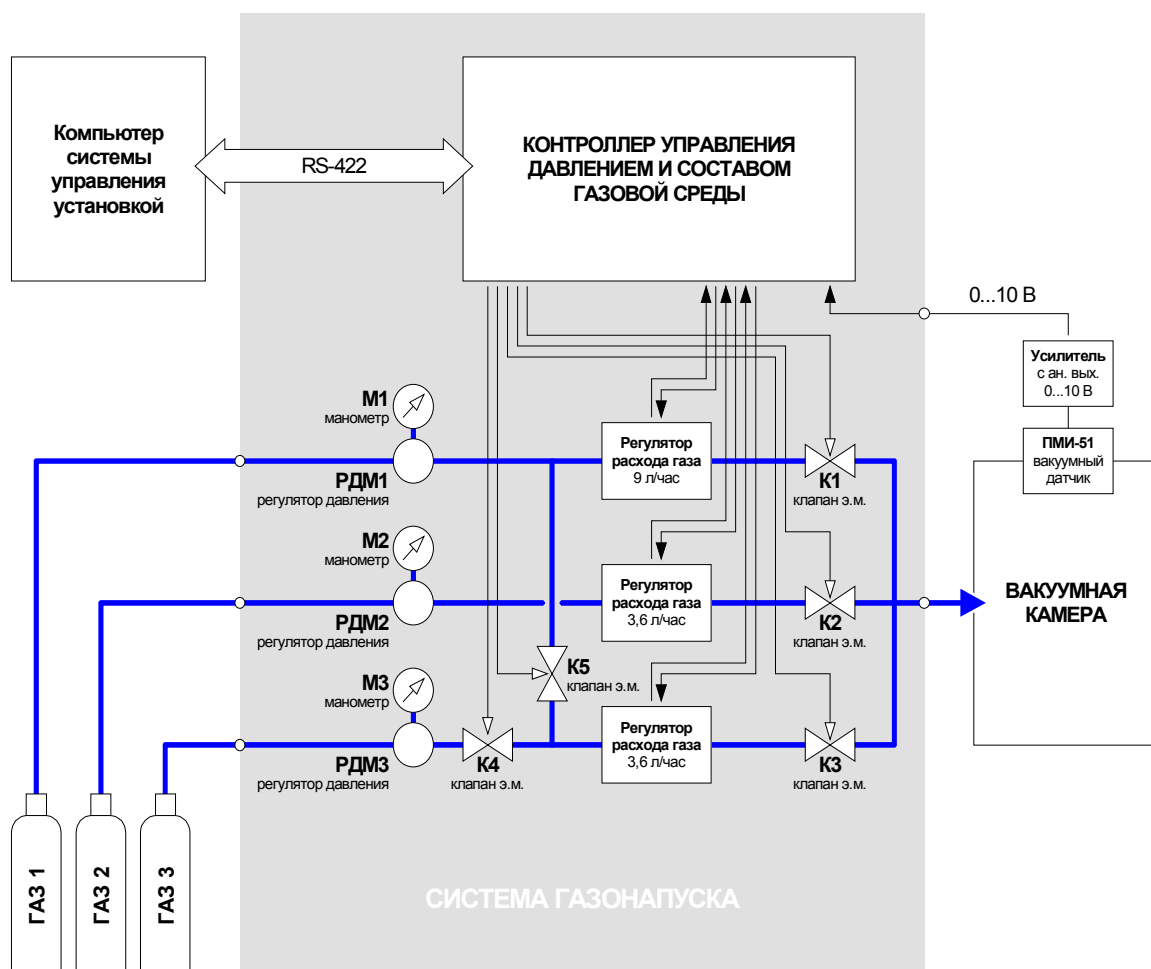


Рис. 8.8. Схема трехканальной системы газонапуска

Система включает в себя программируемый логический контроллер, реализующий алгоритм одновременного регулирования давления в камере и соотношения газов. Контроллер обеспечивает автоматическое поддержание давления, заданного оператором, через систему управления установкой. При колебаниях давления контроллер увеличивает или уменьшает суммарный расход газа через три РРГ таким образом, чтобы притоком газа в камеру выравнивать давление. При этом контроллер поддерживает заданное процентное содержание смеси. Контроллер также автоматически управляет переключением каналов газонапуска. Если в смеси превалирует газ 3 при незначительных долях газа 2, то поток газа 3 направляется через РРГ с большим номинальным расходом (9 л/ч) (см. рис. 8.8).

Компьютер системы управления установкой выполняет лишь функции передачи контроллеру заданных оператором значений и отображения текущих значений давления в камере и расходов газа.

8.6. Программирование и автоматическое воспроизведение технологического процесса

Программное управление предполагает, что оператору предоставляются средства для создания управляющих программ, т.е. для формального описания технологического процесса. Поскольку установка представляет собой дискретный объект управления, то управляющая программа должна содержать последовательность задаваемых значений выходов в зависимости от времени и от текущего состояния входов. На рис. 8.9 показано окно описания технологического процесса системы управления установками серии «Станкин-АПП».

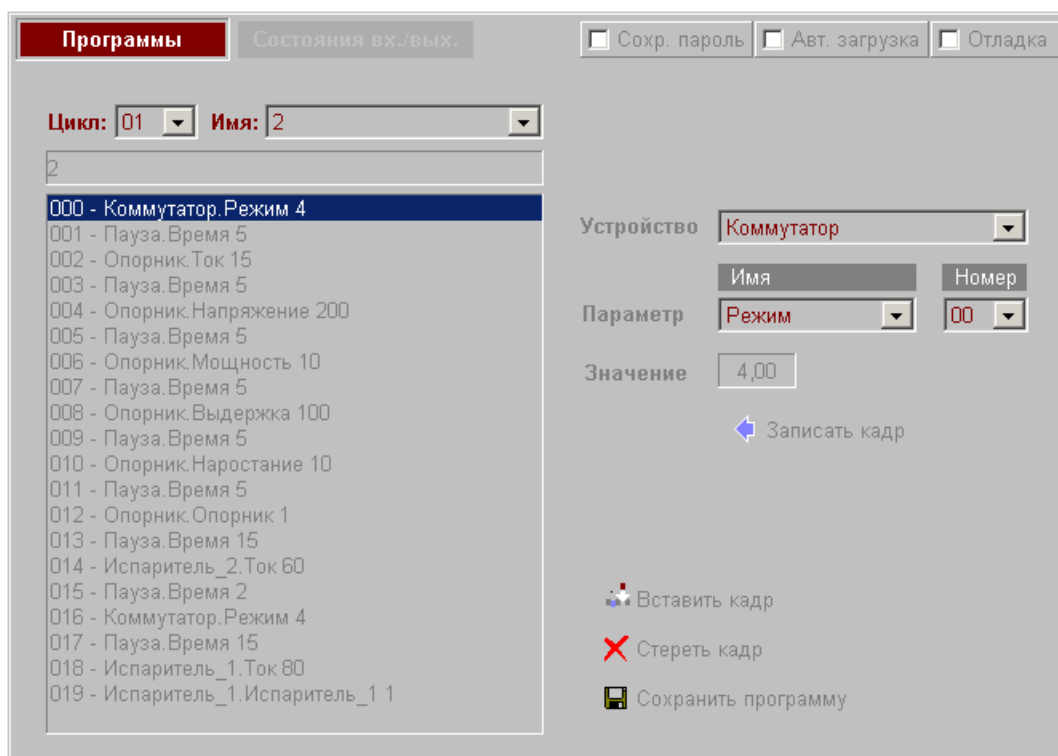


Рис. 8.9. Окно управляющих программ системы управления установками серии «Станкин-АПП»

Управляющая программа создается пользователем в интерактивном режиме с помощью графического меню. Впоследствии оператор имеет возможность выбрать и запустить одну из управляющих программ. В процессе работы управляющей программы оператор в любой момент может перехватить управление и перейти в ручной режим.

Основной сложностью при автоматическом управлении процессом вакуумно-плазменной обработки является контроль температуры изделия, который нужен для гибкого изменения выдержек времени при включении и выключении подсистем установки, а также для выбора системой управления правильных значений текущих технологических параметров.

При пирометрическом измерении эффективный автоматический контроль температуры без особых сложностей можно производить,

только если обрабатываемое изделие зафиксировано в камере неподвижно. В этом случае оператор наводит фокус пирометра на некоторый участок изделия, данные с пирометра, считываются компьютером и учитываются при выполнении управляющей программы. С учетом текущего значения температуры автоматически корректируется временная зависимость изменения состояний выходов и значения, которые присваиваются выходам.

Однако в большинстве случаев обрабатываемые изделия с целью повышения качества и эффективности обработки совершают в камере вращательное или планетарное движение. Например, установки серии «Станкин-АПП» оснащены планетарным столом с 12 сателлитами. При вращении стола в фокус пирометра попадают все время разные участки изделий, стола и оснастки, температура которых может очень сильно различаться. Автоматический контроль температуры становится невозможным, если не обеспечить работу пирометра так, чтобы температура измерялась только в те моменты времени, когда в фокусе пирометра появляется требуемый участок изделия. Это в принципе возможно при следующих условиях:

- механизм, циклически перемещающий изделия в камере, оснащен датчиком положения, допускающим максимальную погрешность измерения положения не более радиуса фокусного пятна пирометра;
- привод механизма обеспечивает плавные управляемые перемещения механизма, для того чтобы оператор мог настроить фокус пирометра на интересующие его участки;
- оснастка, на которой закреплены изделия, не допускает их свободного перемещения относительно механизма;
- время измерения температуры пирометром достаточно мало, и пирометр успевает произвести измерение, пока его фокусное пятно находится на требуемом участке изделия.

Альтернативным методом является контроль температуры с помощью одной или нескольких термопар, расположенных на изделии-представителе. Изделие-представитель – это специально изготовленный термодатчик, повторяющий по своей форме и массе обрабатываемые изделия. Предполагается, что изделие-представитель нагревается так же, как и обрабатываемые изделия, поэтому прикрепленные к нему термопары, дают адекватную информацию о температуре соответствующих участков обрабатываемых изделий. Сложности при таком методе очевидны:

- для каждого типа обрабатываемого на установке изделия необходимо изготовить свое изделие-представитель;
- снятие информации с перемещающейся в вакууме термопары является нетривиальной технической задачей.

Установки серии «Станкин-АПП», предназначенные, прежде всего, для единичного и мелкосерийного выпуска продукции, с целью

контроля температуры оснащаются инфракрасными пирометрами. Контроль температуры осуществляется только оператором. Принцип создания управляющих программ – «play back»: это означает, что первый - эталонный - технологический процесс обработки определенного типа изделий проводится опытным технологом. Эталонный техпроцесс автоматически протоколируется, и на его основе формируется соответствующая управляющая программа. Эта программа запускается каждый раз при обработке данного типа изделий. Для того чтобы минимизировать отклонения текущего технологического процесса от эталонного, оператор должен максимально воспроизводить условия, при которых проводился эталонный процесс: загружать точно такое же количество изделий, располагать оснастку таким же образом (если она допускает варианты расположения), строго контролировать исходное состояние изделий, не допускать излишней загрязненности оснастки и камеры и т.д. Опыт эксплуатации установок серии «Станкин-АПП» на различных инструментальных производствах, где установки применялись для упрочнения режущего и штампового инструмента, показал, что созданные по принципу «play back» управляющие программы в большинстве случаев при достаточной технологической дисциплине позволяют получать в автоматическом режиме упрочненный инструмент хорошего качества без дополнительного контроля температуры изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.Н. Григорьев, А.Г. Андреев, Д.Н. Кудымов. Инструментальная система для разработки программного обеспечения компьютерных систем управления дискретными технологическими машинами // Вестник компьютерных и информационных технологий. 2005, № 8, с. 37 – 41.
2. С.Н. Григорьев, А.Г. Андреев, Д.Н. Кудымов. Компьютерное управление установками для вакуумно-плазменной обработки и нанесения покрытий PVD-методом // Производство. Технология. Экология: Сборник трудов конференции. Т.1. М.: МГТУ «Станкин», 2002, с. 178-181.